

304

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 8/2003

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ja klooratut liuottimet vedestä ja maasta

304

Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 8/2003

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ja klooratut liuottimet vedestä ja maasta

Pätevyyskokeen järjestäjä:
Suomen ympäristökeskus, laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
Puh. (09) 403 000, telekopio (09) 4030 0890

ISBN 952-11-1755-9
ISSN 1455-0792

Painopaikka: Edita Prima Oy
Helsinki 2004

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	5
2.3	Näytteet	5
2.3.1	Näytteiden valmistus	5
2.3.2	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.3	Näytteiden säilyvyys	7
2.3.4	Näytteiden toimitus	7
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	7
2.5	Analyysimenetelmät	8
2.6	Tulosten käsittely	8
2.6.1	Harha-arvotestit	8
2.6.2	Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus	8
2.6.3	Kokonaiskeskijäonnalle asetettu tavoitearvo	8
2.6.4	z-arvo	8
2.7	Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet	9
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	9
3.1	Tulokset	9
3.2	Rinnakkaismääritysten tulokset	9
3.3	Tulosten tarkastelu	12
3.3.1	Eri menetelmien vaikutus tuloksiin	12
3.4	Laboratorioiden pätevyyden arviointi	12
4	YHTEENVETO	13
5	SUMMARY	13
	KIRJALLISUUS	14

LIITTEET

Liite 1.	Pätevyyskokeeseen 8/2003 osallistuneet laboratoriot	15
Liite 2.	Näytteiden valmistus	16
Liite 2.1	Uusintanäytteiden valmistus	17
Liite 3.	Näytteiden homogeenisuuden testaus	18
Liite 4.	Näytteiden säilyvyyden testaus	19
Liite 5.	Laboratorioilta saatu palaute	22
Liite 6.	Laboratorioiden ilmoittamat tulokset	23
Liite 7	Laboratorioiden analyysimenetelmät	27
Liite 8.	Vertailuarvon määrittäminen ja sen mittausepävarmuus	29
Liite 9.	Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	31
Liite 10.	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	49
Liite 11.	Laboratoriokohtaiset tulokset	51
Liite 12.	Yhteenvedo z-arvoista	61
KUVAILULEHTI		62
DOCUMENTATION PAGE		63
PRESENTATIONSBLAD		64

1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen haihtuvia orgaanisia yhdisteitä analysoiville ympäristölaboratorioille joulukuussa 2003. Pätevyyskokeessa määritettiin MTBE, TAME, bentseeni, etyylibentseeni, tolueeni, styreeni o-, m+p-ksyleeni sekä tri- ja tetrakloori-eteeni synteettisestä liuosnäytteestä sekä vesi- ja maanäytteestä. Pätevyyskoe uusittiin maanäytteen osalta toukokuussa 2004.

Pätevyyskokeen järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia (1), ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita (2) ISO:n standardiluonnosta ISO/DIS 13528 pätevyyskokeiden tulosten tilastollista käsittelyä varten (3).

2 Toteutus

2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen, koordinaattori

Sami Huhtala, tekninen koordinaattori

Jari Nuutinen, analytiikan asiantuntija.

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 13 laboratoriota, joista kuusi käytti akkreditoituja analyysimenetelmiä. Pätevyyskokeeseen osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

2.3 Näytteet

Laboratorioille toimitettiin joulukuussa 2003 yksi synteettinen liuos (S1), yksi vesinäyte (P1) ja yksi maanäyte. Maanäyte ei ollut stabiili, joten pätevyyskoe uusittiin tältä osin toukokuussa 2004. Halukkaille laboratorioille toimitettiin tällöin yksi synteettinen liuos (S2) sekä kaksi maanäytettä (M1 ja M2).

2.3.1 Näytteiden valmistus

Kaikki näytteet valmistettiin uusiin liuotin huuhdeltuihin (heksaani) ja lämpökaapissa kuivattuihin (200°C, 2h) lasiastioihin, joissa oli teflontivisteinen kierrekorkki.

Synteettinen näyte S1

Synteettinen näyte (S1) valmistettiin lisäämällä määritettävät yhdisteet *p.a.* luokan metanoliin. Lisäykset tehtiin punnitsemalla. Synteettinen liuos jaettiin ruskeisiin kierrekorkillisiin, teflontivisteisiin ampulleihin (3,0 ml/ampulli) ja numeroitiin täyttöjärjestyksessä. Ampullit punnittiin ja paino merkittiin ampullin ympärillä olevan folion päälle.

Vesinäyte P1

Vesinäyte (P1) valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä tutkittavia yhdisteitä järviveteen. Lisäystä varten yhdisteistä valmistettiin metanoliliuos, josta tehtiin tarvittava lisäys kylmään järviveteen. Vesinäyte jaettiin 250 ml teflontiivisteisiin lasipulloihin ja numeroitiin täyttöjärjestyksessä.

Maanäyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettäviä yhdisteitä kuivattuun, seulottuun ja homogenisoituun maahan. Maa punnittiin (20,0 g) näyteastioihin (40 ml "EPA-pullo"), kostutettiin (4,0 ml vettä) ja yhdisteet lisättiin pienessä tilavuudessa metanolia (3,0 ml). Kaikki lisäykset tehtiin punnitsemalla. Näyteastian täyttöjärjestysnumero ja paino merkittiin näyteastian ympärillä olevan alumiinifolion päälle.

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan saapuneiden näyteastioiden painot (S1 ja M1) pätevyyskokeen järjestäjälle. Astioiden painoissa ei ollut tapahtunut muutoksia.

Maanäyte oli tehdyssä valmistusprosessin ja pitoisuuksien ennakkotestauksesta stabiili. Tällä testatulla tavalla valmistettu varsinainen pätevyyskokeen maanäyte puolestaan ei ollut säilyvä. Pätevyyskoe päätettiin uusien maanäytteen M1 osalta.

*Uusinnan näytteet*Synteettinen näyte S2

Uusintakierroksen synteettiselle näytteelle käytetään tässä raportissa tunnusta S2. Synteettisen näytteen (S2) valmistustapa oli sama kuin näytteen S1.

Maanäyte M1

Maanäyte M1 valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettäviä yhdisteitä kuivattuun, seulottuun ja homogenisoituun maahan. Maa punnittiin (20,0 g) näyteastioihin (40 ml "EPA-pullo"), kostutettiin (4,0 ml vettä) ja yhdisteet lisättiin pienessä tilavuudessa metanolia (1,0 ml). Tämän lisäksi näyteastioihin lisättiin uuttoliuotin (20,0 ml metanolia) (liite 2). Kaikki lisäykset tehtiin punnitsemalla. Näyteastian täyttöjärjestysnumero ja paino merkittiin näyteastian ympärillä olevan alumiinifolion päälle. Näyte M1 säilytettiin kylmässä (+4°C)

Maanäyte M2

Maanäyte M2 valmistettiin kuten M1, mutta näyteastioihin ei lisätty uuttoliuotinta ja näyte säilytettiin pakastettuna (-20 °C).

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan saapuneiden näyteastioiden painot (S2, M1 ja M2) pätevyyskokeen järjestäjälle. Astioiden painoissa ei ollut tapahtunut muutoksia.

Näytteiden valmistus on esitetty yksityiskohtaisesti liitteessä 2.

2.3.2 Näytteiden homogeenisuus

Homogeenisuus testattiin näytteistä kaikkien analyyttien osalta head-space-GC/MS määrittelyllä. Määrittelyä tehtiin kahtena rinnakkaismäärittelyksenä kolmesta synteettisestä näytteestä (S1) ja vesi- ja maanäytteistä (P1, M1 ja M2) kahdeksasta näytteestä.

Näytteet S1 ja P1 olivat homogeenisia asetetun kriteerin perusteella (liite 3).

Joulukuussa 2003 valmistetussa maanäytteessä (M1) todettiin pitoisuuksien muuttumista jo homogeenisuustestauksessa ja myöhemmin säilyvyystestauksessa. Näyte M1 ei täyttänyt homogeenisuudelle eikä säilyvyydelle asetettuja kriteereitä. Sen tuloksia ei käsitelty ja pätevyyskoe uusittiin maanäytteen osalta.

Pätevyyskokeen uusinnan synteettinen näyte (S2) ja maanäytteet (M1 ja M2) testattiin kuten edellä on kuvattu. Ne olivat homogeenisia asetetun kriteerin perusteella (liite 3).

2.3.3 Näytteiden säilyvyys

Näytteiden säilyvyyttä testattiin valmistuspäivän lisäksi kolmena eri ajankohtana siten, että näytteiden toimitus ja analysointiaika sisältyivät testausaikaan (liite 4).

Maanäyte ei ollut säilyvä ensimmäisellä analysointikerralla (joulukuu 2003).

Synteettisissä näytteissä ja uusinnan maanäytteessä M1 ei tapahtunut merkittäviä muutoksia seuranta ajanjaksona.

Vesinäytteessä P1 ja uusinnan pakastetussa maanäytteessä M2 oli havaittavissa pientä pitoisuuksien pienentymistä. Eri yhdisteiden pitoisuudet olivat pienentyneet enimmillään noin 11 %. Näytteen M1 valmistuksessa lisättiin näytteeseen uuttoliuotin, mitä ei tehty näytettä M2 valmistettaessa. Pitoisuuden muutokset huomioitiin vertailuarvon ja kokonaiskeskihajonnan tavoitearvojen asettamisessa.

Säilyvyystestaustulosten perusteella voidaan todeta, että haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteet tulee analysoida aina viipymättä. Uusinnan maanäytteiden M1 ja M2 säilyvyystestaustulosten perusteella voidaan todeta myös, että maanäytteestä määritettävien yhdisteiden säilyvyys on varmistettavissa vain näytteen M1 valmistuksen mukaisella metanolilisäyksellä (2.3.2).

2.3.4 Näytteiden toimitus

Näytteet pakattiin kylmälaukkuihin ja toimitettiin laboratorioille pikakuljetuksina 9.12.2003 ja uusinta näytteet 26.5.2004. Näytteet olivat perillä lähetyspäivänä.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

synteettinen liuos ja vesinäyte:	12.12.2003
maanäyte:	19.12.2003 mennessä

Uusinta näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

synteettinen liuos ja maanäytteet:	3.6.2004
------------------------------------	----------

Tulokset pyydettiin palauttamaan 13.1.2004 ja uusinnan tulokset 17.6.2004 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 5 (2004) ja uusinnan tulokset viikolla 28 (2004).

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 5. Palautteet liittyivät näytepulloihin tai tulosten toimittamiseen ja kirjaamiseen.

2.5 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät analyysimenetelmät ja kirjallisuusviitteet on esitetty liitteessä 7 sillä tarkkuudella kuin laboratoriot ne ilmoittivat.

2.6 Tulosten käsittely

Laboratorioille on tässä raportissa käytetty samoja numerokodeja kuin uusinta näytteiden alustavassa tulosten käsittelyssä.

2.6.1 Harha-arvotestit

Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset on poistettu (Hampel-testi). Harha-arvojen testaaminen tehtiin 95 % merkitsevyystasolla. Harha-arvotestit esitetään yksityiskohtaisemmin liitteessä 10. Aineiston pienestä koosta johtuen yksittäinen tulos on hylätty harha-arvona vasta kun $|z| > 4,5$.

2.6.2 Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus

Synteettisille näytteille (S1 ja S2) ja uusitulle maanäytteelle M1 käytettiin vertailuarvona (engl. assigned value) laskennallista pitoisuutta. Vesinäytteelle (P1) ja uusitulle maanäytteelle M2 käytettiin vertailuarvona robusti-keskiarvoa, joka poikkesi yleensä vähän tulosaineiston keskiarvosta ja mediaanista (taulukko 1). Poikkeuksena on näyte M2/ MTBE, jolle vertailuarvona käytettiin tulosten keskiarvoa (Hampel-testin jälkeen). Haihtuvien yhdisteiden kokonais-pitoisuudelle on määritetty vain tulosaineiston robusti-keskiarvo. Vertailuarvon määrittäminen on esitetty liitteessä 8.

Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin tulosaineistoista laskettujen robusti-keskihajontojen avulla 95 % merkitsevyystasolla (liite 8). Se oli yleensä pienempi kuin 15 % muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta (M2: MTBE ja trikloorieteeni, P1: styreeni ja S1: styreeni). Näissä tapauksissa mittausepävarmuus oli 16 - 19 %. Mittausepävarmuuteen robusti-keskihajonnan avulla vaikuttaa laboratorioiden tulosten hyvyys.

2.6.3 Kokonaiskeskihajonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaiskeskihajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin näytteiden pitoisuus, homogeenisuus- ja säilyvyystestauksen tulokset, vertailuarvojen (*the assigned values*) mittausepävarmuudet sekä laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet. Kokonais-keskihajonnan tavoitearvo oli 20 – 30 % (95 % merkitsevyystaso) näytteestä ja yhdisteestä riippuen.

2.6.4 z -arvo

Tulosten arvioimiseksi laskettiin kunkin laboratorion tuloksille z-arvo (engl. *z score*), jonka laskeminen on esitetty liitteessä 10. z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voidaan pitää:

- tyydyttävänä, kun $|z| \leq 2$
- arveluttavina, kun $2 > |z| \leq 3$
- kyseenalaisina, kun $|z| > 3$.

Määrittämis- ja näyttekohtaisesti z-arvot on esitetty numeerisina lukuarvoina laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa liitteessä 11 sekä yhteenvedona liitteessä 12.

Järjestävän laboratorion (SYKE) tunnus pätevyyskokeen tuloksissa on 3.

2.7 Osallistujien ilmoittamat mittausepävarmuudet

Laboratorioita pyydettiin ilmoittamaan mittausepävarmuus prosentteina erikseen jokaiselle näytteelle. Yhtä lukuun ottamatta kaikki laboratoriot ilmoittivat mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan.

Mittausepävarmuuden arviointi oli liuosnäytteille tehty X-valvontakortin tulosten avulla tai validointitulosten ja valvontakorttitulosten yhdistelmää käyttäen. Maanäytteille mittausepävarmuutta oli arviointi yleisimmin validointitulosten ja valvontakorttitulosten yhdistelemällä. Mittausepävarmuudet olivat yleisesti 20 - 30 %, mutta joissakin tapauksissa oli ilmoitettu suurempi mittausepävarmuus (35 - 40 %). Useimmissa tapauksissa tulos mittausepävarmuus huomioituna sisälsi vertailuarvon (liite 9). Mittausepävarmuudet olivat realistisempia kuin vuoden 2000 pätevyyskokeessa (4).

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Tulosten keskihajonta (s_{rob}) oli 7,7 % - 26 % (taulukko 1). Suurimmat hajonnat tuloksissa oli MTBEn ja trikloorieteenin määrityksissä näytteestä M2 (MTBE 26 % ja trikloorieteeni 25 %). Yleisesti tulosten keskihajonta oli samaa suuruusluokkaa kuin pätevyyskokeessa 5/2000 (4).

3.2 Rinnakkaismääritysten tulokset

Laboratorioita pyydettiin toimittamaan synteettisistä näytteistä kahden rinnakkaismäärittelyn tulokset ja vesi- ja maanäytteistä neljän rinnakkaismäärittelyn tulokset. Laboratorioden välinen hajonta (s_b : 6,6 - 59 %) oli keskimäärin kolme kertaa suurempi kuin yksittäisen laboratorion sisäinen hajonta (s_w : 2,5 - 15 %). Useissa tapauksissa maanäytteiden analysoinnissa s_b oli suurempi kuin 40 % (taulukko 2).

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen 8/2003 tuloksista
Table 1. Summary of the results in the proficiency test 8/2003

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	SD	SD%	2*Targ SD%	Num of labs	Accepted z-val%
Benzene	M1	mg/kg	3,91	3,93	4	0,597	15,2	20	13	77
	M2	mg/kg	3,67	3,86	3,65	0,792	20,5	25	12	67
	P1	µg/l	7,71	7,73	7,77	0,791	10,2	20	11	100
	S1	µg/ml	7	7,64	7,4	0,984	12,9	20	11	73
	S2	µg/ml	1,94	1,92	1,97	0,258	13,4	20	13	77
Et.benzene	M1	mg/kg	8,13	8,2	8,19	0,97	11,8	20	13	92
	M2	mg/kg	7,84	7,91	7,62	1,14	14,3	25	12	83
	P1	µg/l	6,52	6,62	6,47	1,01	15,2	20	11	82
	S1	µg/ml	5,4	5,37	5,34	0,757	14,1	20	11	91
	S2	µg/ml	4,03	4,09	4	0,63	15,4	20	13	77
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,37	2,3	2,27	0,346	15	20	13	85
	M2	mg/kg	2,25	2,21	2,34	0,374	16,9	25	12	75
	P1	µg/l	18,8	19,1	19	4,05	21,2	25	11	73
	S1	µg/ml	5,2	5,44	5,25	0,97	17,8	20	11	82
	S2	µg/ml	1,18	1,16	1,17	0,21	18,2	20	13	69
MTBE	M1	mg/kg	8,97	8,83	9,16	1,22	13,8	20	12	75
	M2	mg/kg	8,66	8,06	8,75	2,17	26,9	25	11	55
	P1	µg/l	68,4	68,8	67,8	10,8	15,7	20	10	80
	S1	µg/ml	32,7	33,4	33,7	2,82	8,43	20	10	100
	S2	µg/ml	4,44	4,24	4,21	0,628	14,8	20	12	75
o-Xylene	M1	mg/kg	4,35	4,42	4,32	0,509	11,5	20	13	92
	M2	mg/kg	4,38	4,39	4,4	0,553	12,6	25	12	83
	P1	µg/l	14,2	13,8	14,6	2,32	16,8	20	11	82
	S1	µg/ml	10,6	10,5	10,7	1,58	15	20	11	82
	S2	µg/ml	2,16	2,2	2,25	0,34	15,5	20	13	69
Styrene	M1	mg/kg	8,63	8,2	8,26	1,07	13,1	20	12	83
	M2	mg/kg	8,06	8,06	7,95	1,31	16,2	25	12	67
	P1	µg/l	12	11,7	11,5	2,19	18,8	25	9	67
	S1	µg/ml	12,8	11,9	11,8	2,67	22,4	25	9	67
	S2	µg/ml	4,27	4,06	3,92	0,618	15,2	20	12	83
TAME	M1	mg/kg	7,65	7,19	7,68	1,87	25,9	25	12	75
	M2	mg/kg	7,42	7,35	7,43	2,1	28,5	25	11	64
	P1	µg/l	33,2	33,5	33	4,62	13,8	25	10	90
	S1	µg/ml	15,6	14,2	14,4	1,28	8,99	20	10	100
	S2	µg/ml	3,79	3,92	3,9	0,676	17,3	20	12	83
TetraCE	M1	mg/kg	1,52	1,62	1,6	0,174	10,7	20	10	100
	M2	mg/kg	1,4	1,46	1,41	0,209	14,3	30	10	80
	P1	µg/l	34,8	34,9	34,5	3,41	9,77	20	10	100
	S1	µg/ml	6,6	6,75	6,65	0,754	11,2	20	10	90
	S2	µg/ml	0,75	0,79	0,755	0,131	16,6	20	10	60
Toluene	M1	mg/kg	4,13	4,17	4,17	0,427	10,2	20	13	85
	M2	mg/kg	3,99	4,02	3,99	0,548	13,6	25	12	75
	P1	µg/l	21,4	21,7	21,2	3,5	16,1	20	11	82
	S1	µg/ml	6,9	6,93	6,96	0,969	14	20	11	82
	S2	µg/ml	2,04	2,12	2,15	0,314	14,8	20	13	77
TriCE	M1	mg/kg	0,68	0,688	0,685	0,0986	14,3	20	10	80
	M2	mg/kg	0,616	0,657	0,64	0,163	24,9	30	10	80
	P1	µg/l	6,5	6,58	6,35	1,19	18,1	20	10	89
	S1	µg/ml	1,1	1,21	1,17	0,177	14,6	20	10	80
	S2	µg/ml	0,34	0,325	0,33	0,0402	12,3	20	10	70
VOC-tot	M1	mg/kg	50,1	49,2	47,8	2,08	4,22		7	
	M2	mg/kg	44,1	44,3	46,2	6,57	14,8		7	
	P1	µg/l	206	206	206	10,2	4,95		5	

Ass. val. vertailuarvo (*engl. assigned value*)
Mean keskiarvo (*engl. mean value*)
Mean rob. robusti-keskiarvo (*engl. robust-mean*)
Md: mediaani (*engl. median value*)
SD rob.: keskihajonta (*engl. standard deviation*)
SD rob. %: keskihajonta prosentteina (*engl. standard deviation as percent*)
2*Targ. SD% kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo z-arvoa laskettaessa (95 % merkitsevyytaso) (*engl. target total standard deviation used in evaluation of z value*) (95 % confidence level)
Num of Labs laboratorioiden lukumäärä (*engl. number of participants*)
Accepted z-val% tyydyttävät z arvot: niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$ (*engl. satisfied z values: the results (%), where $|z| \leq 2$*).

Taulukko 2. Rinnakkaismääritysten tulokset (ANOVA-tilasto)

Table 2. The results on replicate determinations (ANOVA-statistics)

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Ac- cepted, z-val %
Benzene	M1	mg/kg	3,91	3,93	4	0,188	0,585	0,615	4,8	15	16	20	13	77
	M2	mg/kg	3,67	3,86	3,65	0,229	0,786	0,818	5,9	20	21	25	12	67
	P1	µg/l	7,71	7,73	7,77	0,364	0,728	0,814	4,7	9,4	11	20	11	100
	S1	µg/ml	7	7,64	7,4	0,391	0,925	1	5,1	12	13	20	11	73
	S2	µg/ml	1,94	1,92	1,97	0,0976	0,244	0,263	5,1	13	14	20	13	77
Et.benzene	M1	mg/kg	8,13	8,2	8,19	0,45	0,888	0,996	5,5	11	12	20	13	92
	M2	mg/kg	7,84	7,91	7,62	0,338	1,13	1,18	4,3	14	15	25	12	83
	P1	µg/l	6,52	6,62	6,47	0,517	0,894	1,03	7,8	14	16	20	11	82
	S1	µg/ml	5,4	5,37	5,34	0,23	0,739	0,774	4,3	14	14	20	11	91
	S2	µg/ml	4,03	4,09	4	0,161	0,622	0,642	3,9	15	16	20	13	77
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,37	2,3	2,27	0,121	0,335	0,356	5,3	15	15	20	13	85
	M2	mg/kg	2,25	2,21	2,34	0,099	0,376	0,389	4,5	17	18	25	12	75
	P1	µg/l	18,8	19,1	19	2,31	3,45	4,15	12	18	22	25	11	73
	S1	µg/ml	5,2	5,44	5,25	0,318	0,939	0,992	5,9	17	18	20	11	82
	S2	µg/ml	1,18	1,16	1,17	0,0419	0,21	0,214	3,6	18	19	20	13	69
MTBE	M1	mg/kg	8,97	8,83	9,16	0,615	1,09	1,25	7	12	14	20	12	75
	M2	mg/kg	8,66	8,06	8,75	0,542	2,2	2,27	6,7	27	28	25	11	55
	P1	µg/l	68,4	68,8	67,8	3,14	10,8	11,2	4,6	16	16	20	10	80
	S1	µg/ml	32,7	33,4	33,7	1,83	2,2	2,86	5,5	6,6	8,6	20	10	100
	S2	µg/ml	4,44	4,24	4,21	0,151	0,626	0,644	3,6	15	15	20	12	75
o-Xylene	M1	mg/kg	4,35	4,42	4,32	0,296	0,428	0,52	6,7	9,7	12	20	13	92
	M2	mg/kg	4,38	4,39	4,4	0,249	0,514	0,572	5,7	12	13	25	12	83
	P1	µg/l	14,2	13,8	14,6	0,61	2,32	2,4	4,4	17	17	20	11	82
	S1	µg/ml	10,6	10,5	10,7	0,534	1,52	1,61	5,1	15	15	20	11	82
	S2	µg/ml	2,16	2,2	2,25	0,0555	0,342	0,347	2,5	16	16	20	13	69
Styrene	M1	mg/kg	8,63	8,2	8,26	0,348	1,05	1,11	4,2	13	13	20	12	83
	M2	mg/kg	8,06	8,06	7,95	0,403	1,29	1,35	5	16	17	25	12	67
	P1	µg/l	12	11,7	11,5	0,681	2,19	2,29	5,8	19	20	25	9	67
	S1	µg/ml	12,8	11,9	11,8	0,536	2,7	2,75	4,5	23	23	25	9	67
	S2	µg/ml	4,27	4,06	3,92	0,132	0,617	0,631	3,2	15	16	20	12	83
TAME	M1	mg/kg	7,65	7,19	7,68	0,504	1,86	1,92	7	26	27	25	12	75
	M2	mg/kg	7,42	7,35	7,43	0,582	2,09	2,17	7,9	28	30	25	11	64
	P1	µg/l	33,2	33,5	33	1,75	4,45	4,78	5,2	13	14	25	10	90
	S1	µg/ml	15,6	14,2	14,4	0,892	0,942	1,3	6,3	6,6	9,1	20	10	100
	S2	µg/ml	3,79	3,92	3,9	0,11	0,683	0,691	2,8	17	18	20	12	83
TetraCE	M1	mg/kg	1,52	1,62	1,6	0,111	0,139	0,178	6,9	8,6	11	20	10	100
	M2	mg/kg	1,4	1,46	1,41	0,0641	0,208	0,218	4,4	14	15	30	10	80
	P1	µg/l	34,8	34,9	34,5	2,05	2,84	3,5	5,9	8,1	10	20	10	100
	S1	µg/ml	6,6	6,75	6,65	0,321	0,701	0,771	4,8	10	11	20	10	90
	S2	µg/ml	0,75	0,79	0,755	0,0331	0,131	0,135	4,2	17	17	20	10	60
Toluene	M1	mg/kg	4,13	4,17	4,17	0,222	0,376	0,437	5,3	9	10	20	13	85
	M2	mg/kg	3,99	4,02	3,99	0,212	0,526	0,567	5,3	13	14	25	12	75
	P1	µg/l	21,4	21,7	21,2	1,1	3,44	3,61	5,1	16	17	20	11	82
	S1	µg/ml	6,9	6,93	6,96	0,334	0,932	0,99	4,8	13	14	20	11	82
	S2	µg/ml	2,04	2,12	2,15	0,0886	0,308	0,32	4,2	15	15	20	13	77
TriCE	M1	mg/kg	0,68	0,688	0,685	0,0457	0,0913	0,102	6,6	13	15	20	10	80
	M2	mg/kg	0,616	0,657	0,64	0,0663	0,156	0,17	10	24	26	30	10	80
	P1	µg/l	6,5	6,58	6,35	0,549	1,11	1,24	8,3	17	19	20	9	89
	S1	µg/ml	1,1	1,21	1,17	0,0574	0,172	0,181	4,8	14	15	20	10	80
	S2	µg/ml	0,34	0,326	0,33	0,0181	0,0371	0,0413	5,5	11	13	20	10	70

Ass. val. - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

3.3 Tulosten tarkastelu

Tähän raporttiin on yhdistetty joulukuussa 2003 lähetettyjen näytteiden (synteettinen näyte S1 ja vesinäyte P1) että toukokuussa 2004 pätevyyskokeen uusintakierroksen näytteiden (synteettinen näyte S2 sekä maanäytteet M1 ja M2) tulokset ja niiden käsittely.

3.3.1 Eri menetelmien vaikutus tuloksiin

Laboratoriot käyttivät useita eri menetelmiä; ISO-menetelmiä tai niiden luonnoksia, EPA-menetelmiä tai näiden muunnoksia sekä sisäisiä menetelmiä (liite 7).

Eri menetelmien välisten erojen tarkastelu tilastollisesti ei ollut mahdollista tulosaineiston pienuuden vuoksi. Seuraavaksi tarkastellaan pääasiassa analysointiin vaikuttaneita tekijöitä.

Liuosnäytteet S1, S2 ja vesinäyte P1

Kahdeksan laboratoriota teki kvantitatiivisen määrittelyn sisäisen standardin avulla. Sisäisen standardin käyttö on suositeltavaa erityisesti tehtäessä ei stabiilien yhdisteiden kvantitatiivista määrittystä. Oikein valitun sisäisenä standardina käytettävän yhdisteen oletetaan käyttäytyvän analyysin eri vaiheissa samoin kuin määritettävien yhdisteiden. Tällöin kvantitointiin eivät vaikuta vaihtelut esimerkiksi injektoinnissa, uuttoliuottimen ja matriisin suhteessa (v/v tai v/w) tai muut matriisista tulevat häiriöt.

Maanäytteet (M1 ja M2)

Yhdeksän laboratoriota käytti maanäytteen uuttoon metanolia. Yksi laboratorio käytti uuttoon heksaania (lab 6), yksi laboratorio (lab 12) ei uuttanut maanäytettä M2 lainkaan vaan teki maasta suoraan Head-space -määrittelyn ja yksi laboratorio (lab 5) ei ilmoittanut menetelmäänsä. Käytetyllä uuttomenetelmällä ei olisi pitänyt olla juurikaan vaikutusta ainakaan näytteen M1 tuloksiin näytteenvalmistustavasta johtuen. Näytteen M2 kohdalla näytteen esikäsittelyllä (uuttoliuottimen lisäys) on vaikutusta saatuihin tuloksiin. Jos kylmä uuttoliuotin lisättiin kylmään näytteeseen välittömästi ilman näytteen lämpenemistä, saadut tulokset olivat hyvin lähellä laskennallisia arvoja. Tulosaineistossa yleensä näytteestä M2 on saatu pienempiä arvoja kuin näytteestä M1. Laskennallisesti molemmissa maanäytteissä oli sama pitoisuus.

3.4 Laboratorioiden pätevyyden arviointi

Pätevyyskokeeseen osallistui 13 laboratoriota. Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä 80 %, kun vertailuarvosta sallittiin 20 - 30 % poikkeama (95 % merkitsevyystaso). Vuoden 2000 pätevyyskokeessa haihtuvien yhdisteiden määrittelyssä tyydyttäviä tuloksia oli 68 % (4).

Laboratorioiden ilmoittamissa mittausepävarmuuksissa on tapahtunut kehitystä vuoden 2000 pätevyyskokeeseen nähden. Mittausepävarmuudet vastasivat aikaisempaa paremmin laboratorion menestymistä.

Pätevyyskokeen tuloksia voidaan pitää hyväksyttävänä, kun z-arvon itseisarvo on pienempi kuin kaksi. Tuloksista 80 % täytti tämän kriteerin, joten pätevyyskokeen tuloksia voidaan pitää pääasiassa tyydyttävänä ja laboratorioiden pätevyys on parantunut neljän vuoden aikana.

4 Yhteenveto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittämisestä joulukuussa 2003. Pätevyyskoe uusittiin maanäytteen osalta toukokuussa 2004. Määritettävänä yhdisteinä olivat: MTBE, TAME, bentseeni, etyylibentseeni, tolueeni, styreeni o-, m+p-ksyleeni sekä tri- ja tetrakloorieteeni vesi- ja maanäytteestä. Pätevyyskokeeseen osallistui 13 laboratoriota.

Vertailuarvona käytettiin synteettisille näytteille ja uusinnan maanäytteelle M1 teoreettista (laskennallinen) pitoisuutta ja vesinäytteelle ja uusinnan maanäytteelle M2 robusti-keskiarvoa. Tulosten arvioimiseksi laskettiin z-arvo ja sitä laskettaessa sallittiin vertailuarvosta 20 - 30 % poikkeama määrittämisestä ja näytteen pitoisuudesta riippuen (95 % merkitsevyystaso).

Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli yleensä 10 - 20 %. Tätä suurempia keskihajontoja esiintyi joidenkin yhdisteiden määrittämisessä maanäytteistä.

Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä tuloksia 80 %. Vuoden 2000 pätevyyskokeessa tyydyttävien tulosten osuus oli 68 %.

5 Summary

On December 2003 the samples were distributed for the determination of volatile organic compounds from artificial solution, from waters and from soil samples. The proficiency test was partly repeated in May 2004, for analysis of soil samples. In total, 13 laboratories participated in the proficiency test.

The results of the participating laboratories are presented in Appendices 9 and 11 and the summary of the results is presented in Table 1. The homogeneity and stability of the samples was tested (Appendix 3 and 4).

The mean value, the robust-mean, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated. Before calculation of the mean value the outliers were rejected using the Hampel test. The performance of the participants was evaluated by using z-scores (Appendices 11 and 12). The results were satisfied ($|z| \leq 2$), if they deviated less than 20 - 30 % from the assigned value at 95 % confidence level. The assigned values were either the calculated concentration or the robust-mean of the data (Appendix 8).

The analytical methods are presented in Appendix 7. Differences between the results obtained using different analytical methods were not considered statistically because of a low number of the results.

When the deviation of 20 - 30 % from the assigned value was accepted, 80 % of the results were satisfied.

KIRJALLISUUS

1. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996. ISO/IEC Guide 43-1.
2. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
3. ISO/CD 13528. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO 2002.
4. Irma Mäkinen, Anna-Mari Suortti, Sami Huhtala, Anri Aallonen ja Seppo Pönni: 2001. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 5/2000. Suomen ympäristökeskuksen moniste 223, Helsinki.

LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN 8/2003 OSALLISTUNEET LABORATORIOT*Appendix 1. Participants in the interlaboratory comparison 8/2003*

Ekokem Oy Ab, Riihimäki

Fortum Oil and Gas Oy, Öljyn Tutkimus ja Teknologia, Porvoo

Golder Associates Oy, Helsinki

Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio, Helsinki

Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Hollola

Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä

Kansanterveyslaboratorio, Kemian laboratorio, Kuopio

Lahden tutkimuslaboratorio, Lahti

Novalab Oy, Karkkila

Oy Juve AC Ltd, Rovaniemi

PSV- Maa ja Vesi Oy, Oulu

SGS Inspection Services Oy, Hamina

SYKE, Helsinki

Tutkimuspalvelu Oy, Helsinki

VTT Prosessit, Espoo

LIITE 2. NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Appendix 2. Preparation of samples

Näytteiden valmistus ja pitoisuudet (liuosnäytteet, v. 2003)

Yhdiste (Valmistaja) (puhtaus)	Kantaliuoksen valmistus näyt- teeseen S1 ²⁾ (m _{yhdiste} / V _{MeOH})	Kantaliuoksen valmistus näyt- teeseen P1 ²⁾ (m _{yhdiste} / V _{MeOH})	Synteettisen näytteen S1 valmistus ²⁾ (V _{kantaliuos} → m _{yhdiste}) (m _{yhdiste} / V _{MeOH})	Lisäysliuoksen val- mistus näytteeseen P1 ²⁾ ja tehty lisäys:	S1 ³⁾ (µg/ml)	P1 ³⁾ (µg/l)
MTBE (Rathburn 7229) (HPLC grade)	824,2 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 78,89 mg/ml	74,6 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 6,93 mg/ml	Kantaliuos S1 lai- mennettiin 1/4 1/10 1/10 1/6 I 2,5 ml (kantali.) + 7,5 ml (MeOH) 1,940 g + 5,893 g II 1,0 ml (laim. I) + 9,0 ml (MeOH) 0,807 g + 7,135 g III 5,0 ml (laim. II) + 45,0 ml (MeOH) 3,975 g / 35,540 g IV 50,0 ml (laim. III) + 250,0 ml (MeOH) 38,58 g / 197,1 g → laim.kerroin 0,414 x 10 ⁻³	Kantaliuos P1 lai- mennettiin 3 x 1:10 MeOH:lla I 2,5 ml (kantali.) + 22,5 ml (MeOH) 1,905 g + 17,685 g II 5,0 ml (laim. I) + 45,0 ml (MeOH) 3,994 g / 35,462 g III 30,0 ml (laim II) + 270,0 ml (MeOH) 23,57 g / 212,44 g → laim.kerroin 0,983 x 10 ⁻³ 300 ml lisäysliuosta sekoitettiin 30,0 l järvivettä	32,7	68,13
TAME (Fluka 47383/1 2298) (≥ 97 %)	394,3 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 37,74 mg/ml	38,5 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 3,58 mg/ml			15,6	35,19
Bentseeni (Merck 1779.0500; 319579) (> 99,8 %)	177,7 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 16,95 mg/ml	7,9 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 0,73 mg/ml			7,0	7,18
Etyylibentseeni (Fluka 03082) (> 99 %)	135,2 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 12,94 mg/ml	8,2 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 0,76 mg/ml			5,4	7,47
Tolueneeni (Rathburn RG2025 OG05KB) (Glass distilled grade)	175,1 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 16,76 mg/ml	23,9 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 2,22 mg/ml			6,9	21,82
Styreeni (Fluka 31831 7/1 992) (99,5 %)	323,9 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 31,00 mg/ml	17,0 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 1,58 mg/ml			12,8	15,53
o-ksyleeni (Fluka 95660) (> 99,5 %)	267,3 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 25,58 mg/ml	16,2 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 1,50 mg/ml			10,6	14,75
m-ksyleeni (Fluka 95670) (> 99,5 %)	87,5 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 8,38 mg/ml	15,9 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 1,48 mg/ml			3,5	14,55
p-ksyleeni (Fluka 95680) (> 99,5 %)	43,3 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 4,14 mg/ml	8,1 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 0,75 mg/ml			1,7	7,37
Trikloorieteeni (Merck 11872.221 K17561172 (> 99,5 %)	27,5 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 2,63 mg/ml	7,4 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 0,69 mg/ml			1,1	6,78
Tetrakloorieteeni (Merck 964 1366536) (> 99,5 %)	166,9 mg / 10,45 ml ¹⁾ = 15,98 mg/ml	47,0 mg / 10,77 ml ¹⁾ = 4,36 mg/ml			6,6	42,86

¹⁾ metanolin (J.T.Baker 8402) ja liuottimien lopputilavuus

²⁾ liuosten valmistus tehty punnitsemalla, tarkat pitoisuudet laskettu punnitustulosten perusteella

³⁾ näytteiden S1 ja P1 laskennalliset pitoisuudet

LIITE 2.1 UUSINTANÄYTTEIDEN VALMISTUS

Appendix 2.1. Preparation of renewal samples

Näytteiden valmistus ja pitoisuudet (liuosnäyte ja maanäytteet, v. 2004)

Yhdiste (Valmistaja) (puh- taus)	Kantaliuosten valmistus ²⁾ (1:50 laimennos MeOH:illa) ($m_{\text{yhdiste}} / V_{\text{MeOH}}$)	Lisäysliuoksen valmistus näytteisiin S2, M1 ja M2 ²⁾ ($V_{\text{kantaliuos}} \rightarrow m_{\text{yhdiste}}$) ($m_{\text{yhdiste}} / V_{\text{MeOH}}$)	S2 ³⁾ (µg/ml) (Lisäysliuos/MeOH) 1,966 g / 79,41 g = 1 / 40,385	M1 ³⁾ (mg/kg) 20,0 g maata, 4,0 ml H ₂ O, 1,0 ml lisäysliuosta, 20,0 ml MeOH	M2 ³⁾ (mg/kg) 20,0 g maata, 4,0 ml H ₂ O, 1,0 ml lisäysliuosta
MTBE (Rathburn 7229) (HPLC grade)	141,4 mg / 10,23 ml ¹⁾ = 13,82 mg/ml	1,28 ml * 13,82 mg/ml = 17,71 mg 17,71 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,179 mg/ml	4,44 µg/ml	8,97 mg/kg	8,97 mg/kg
TAME (Fluka 47383/1 42298) (≥ 97 %)	161,1 mg / 10,22 ml ¹⁾ = 15,76 mg/ml	0,96 ml * 15,76 mg/ml = 14,97 mg 14,97 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,153 mg/ml	3,79 µg/ml	7,65 mg/kg	7,65 mg/kg
Bentseeni (Merck 1779.0500; 319579) (> 99,8 %)	159,8 mg / 10,23 ml ¹⁾ = 15,62 mg/ml	0,50 ml * 15,62 mg/ml = 7,73 mg 7,73 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,078 mg/ml	1,94 µg/ml	3,91 mg/kg	3,91 mg/kg
Etyylibentseeni (Fluka 03082) (> 99 %)	167,1 mg / 10,24 ml ¹⁾ = 16,32 mg/ml	0,98 ml * 16,32 mg/ml = 16,05 mg 16,05 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,163 mg/ml	4,03 µg/ml	8,13 mg/kg	8,13 mg/kg
Toluenei (Rathburn RG2025 OG05KB) (Glass distilled grade)	168,8 mg / 10,24 ml ¹⁾ = 16,48 mg/ml	0,49 ml * 16,48 mg/ml = 8,14 mg 8,14 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,083 mg/ml	2,04 µg/ml	4,13 mg/kg	4,13 mg/kg
Styreeni (Fluka 318317/1 992) (99,5 %)	174,9 mg / 10,25 ml ¹⁾ = 17,06 mg/ml	0,998 ml * 17,06 mg/ml = 17,04 mg 17,04 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,173 mg/ml	4,27 µg/ml	8,63 mg/kg	8,63 mg/kg
o-ksyleeni (Fluka 95660) (> 99,5 %)	172,2 mg / 10,23 ml ¹⁾ = 16,83 mg/ml	0,51 ml * 16,83 mg/ml = 8,59 mg 8,59 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,087 mg/ml	2,16 µg/ml	4,35 mg/kg	4,35 mg/kg
m-ksyleeni (Fluka 95670) (> 99,5 %)	165,9 mg / 10,23 ml ¹⁾ = 16,21 mg/ml	0,19 ml * 16,21 mg/ml = 3,14 mg 3,14 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,032 mg/ml	0,79 µg/ml	1,59 mg/kg	1,59 mg/kg
p-ksyleeni (Fluka 95680) (> 99,5 %)	166,1 mg / 10,23 ml ¹⁾ = 16,25 mg/ml	0,095 ml * 16,25 mg/ml = 1,55 mg 1,55 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,016 mg/ml	0,39 µg/ml	0,78 mg/kg	0,78 mg/kg
Trikloorieteeni (Merck 11872.221 K17561172 (> 99,5 %)	287,7 mg / 10,24 ml ¹⁾ = 28,08 mg/ml	0,048 ml * 28,08 mg/ml = 1,34 mg 1,34 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,014 mg/ml	0,34 µg/ml	0,68 mg/kg	0,68 mg/kg
Tetrakloorieteeni (Merck 964 1366536) (> 99,5 %)	312,2 mg / 10,25 ml ¹⁾ = 30,46 mg/ml	0,098 ml * 30,46 mg/ml = 2,996 mg 2,996 mg / 98,70 ml ¹⁾ = 0,030 mg/ml	0,75 µg/ml	1,52 mg/kg	1,52 mg/kg

¹⁾ metanolin (J.T.Baker 8402) ja liuottimien lopputilavuus

²⁾ liuosten valmistus tehty punnitsemalla, tarkat pitoisuudet laskettu punnitustulosten perusteella

³⁾ näytteiden S2, M1 ja M2 laskennalliset pitoisuudet

LIITE 3. NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3. Testing of homogeneity

Määrittäminen Analyte	Näyte ¹⁾ Sample	n	2s _t %	X	σ	s _a	s _a /σ	s _b	s _b /σ
MTBE	P1	6	20	68,4	6,84	1,24	0,18	0,88 ^{**}	0,19 ^{**}
	M1	8	20	9,99	1,00	0,15	0,15	0,15	0,15
	M2	8	25	9,37	1,17	0,18	0,15	0,16	0,13
TAME	P1	9	25	30,7	3,84	0,69	0,18	1,00	0,26
	M1	8	25	7,96	1,00	0,26	0,26	0,18 ^{**}	0,19 ^{**}
	M2	8	25	6,71	0,84	0,23	0,28	0,16 ^{**}	0,20 ^{**}
Benseeni	P1	10	20	7,99	0,80	0,06	0,08	0,08	0,10
	M1	8	20	4,33	0,43	0,06	0,14	0,08	0,17
	M2	8	25	3,81	0,48	0,07	0,16	0,14	0,29
Tolueneeni	P1	10	20	19,2	1,92	0,20	0,10	0,22	0,11
	M1	8	20	4,29	0,43	0,08	0,18	0,07	0,16
	M2	8	25	3,81	0,48	0,03	0,07	0,12	0,24
Et.bentseeni	P1	10	20	5,84	0,58	0,08	0,13	0,11	0,18
	M1	8	20	8,43	0,84	0,18	0,21	0,10	0,12
	M2	8	25	7,49	0,94	0,15	0,16	0,14	0,15
Styreeni	P1	9	25	12,5	1,56	0,14	0,09	0,21	0,13
	M1	8	20	8,71	0,87	0,15	0,18	0,17	0,19
	M2	8	25	8,18	1,02	0,24	0,23	0,17 ^{**}	0,17 ^{**}
o-ksyleeni	P1	10	20	12,2	1,22	0,08	0,07	0,16	0,13
	M1	8	20	4,43	0,44	0,08	0,19	0,06	0,14
	M2	8	25	4,07	0,51	0,09	0,18	0,04	0,08
m+p-ksyleeni	P1	9	25	16,6	2,08	0,13	0,06	0,29	0,14
	M1	8	20	2,32	0,23	0,05	0,20	0,03	0,15
	M2	8	25	2,08	0,26	0,04	0,16	0,03	0,12
TCEe	P1	10	20	6,06	0,61	0,07	0,12	0,12	0,20
	M1	8	20	0,73	0,07	0,01	0,12	0,01	0,19
	M2	8	30	0,62	0,09	0,01	0,12	0,02	0,25
TeCEe	P1	10	20	32,6	3,26	0,35	0,11	0,91	0,28
	M1	8	20	1,53	0,15	0,03	0,18	0,03	0,19
	M2	8	30	1,27	0,19	0,02	0,11	0,06	0,29

Homogeenisuustestauksen tuloksia esittävän taulukon merkinnät:

- 2st % = 2(tavoiteprosentti kokonaiskeskihajonnalle (*the target percent value for the total standard deviation*))
- X = testausaineiston keskiarvo (*the mean value of the testing data*)
- σ = kokonaiskeskihajonta (*the total standard deviation*)
- s_a = analyttinen hajonta testauksessa (*the analytical standard deviation*)
- s_b = näytepullojen välinen hajonta testauksessa (*the sampling standard deviation*)
- n = homogeenisuustestauksessa käytettyjen näytteiden lukumäärä (*the number of samples*)
- ¹⁾ synteettisten näytteiden homogeenisuustestaus tehtiin kolmesta näytteestä

^{**}) Koska s_{bb} oli noin nolla, käytettiin sen sijasta arvoa s_{bb} = s_a/√2

Synteettisten näytteiden homogeenisuus testattiin kolmesta näytepullost. Pulloista saadut tulokset eivät poikenneet merkittävästi toisistaan. Analyttinen hajonta (s_a) ja pullojen välinen hajonta (s_b) laskettiin varianssianalyysin avulla. Pätevyyskokeen homogeenisuustestauksessa asetettiin seuraavat tavoitteet:

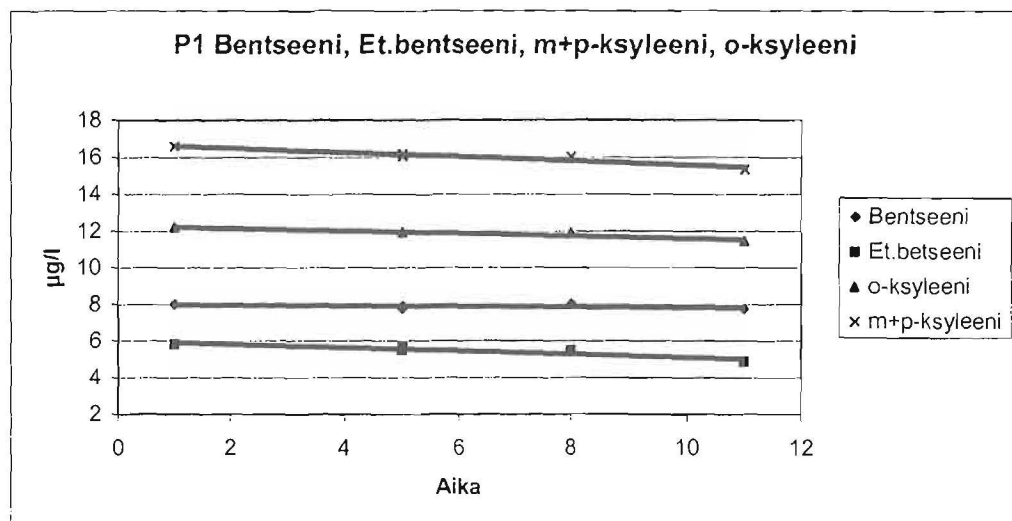
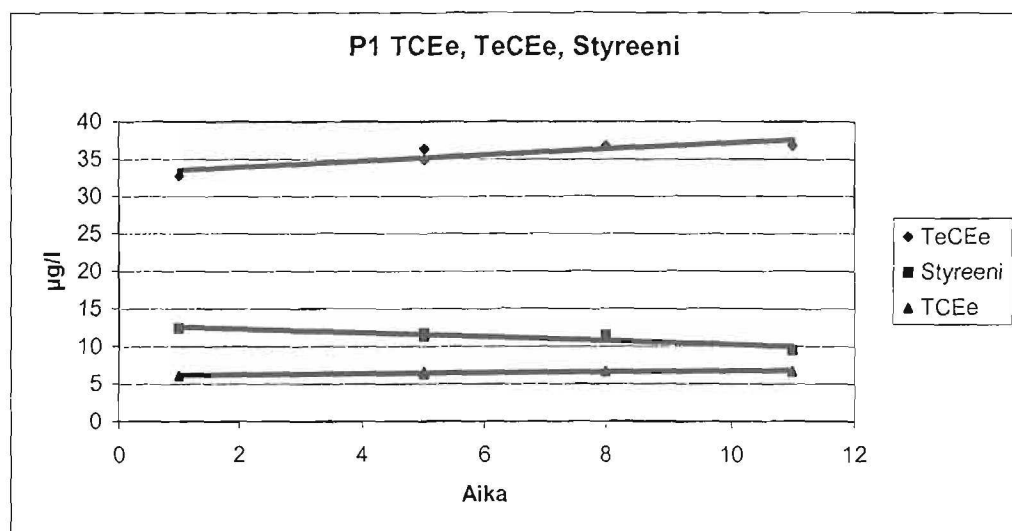
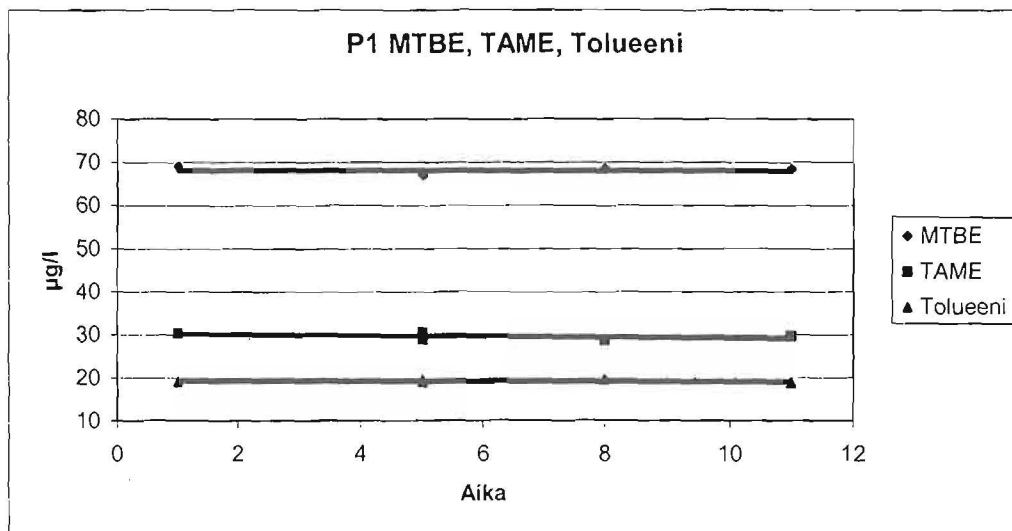
- s_a/σ < 0,3 (analysointi on riittävän toistettavaa homogeenisuustestaukseen)
- s_b/σ < 0,3 (näyte on jaettu homogeenisesti).

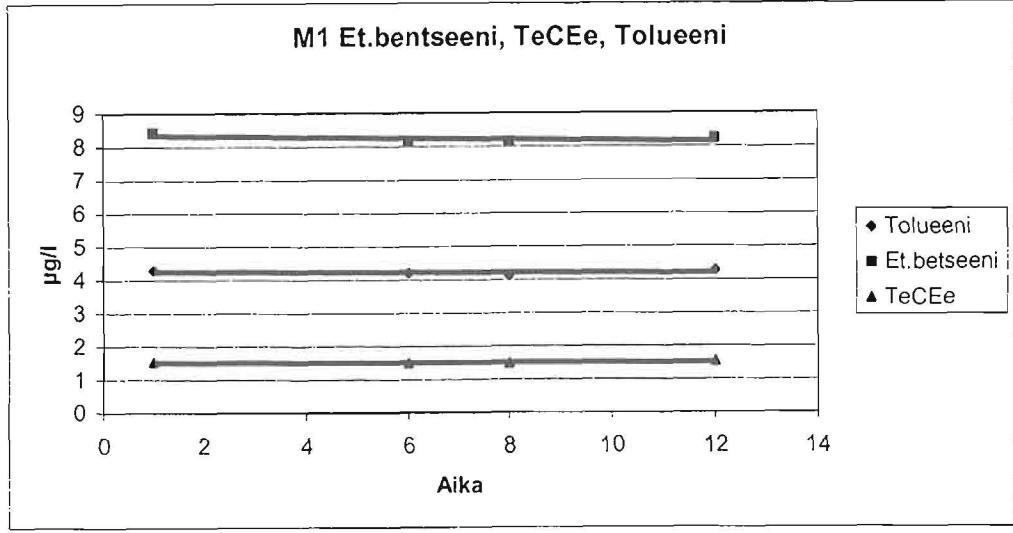
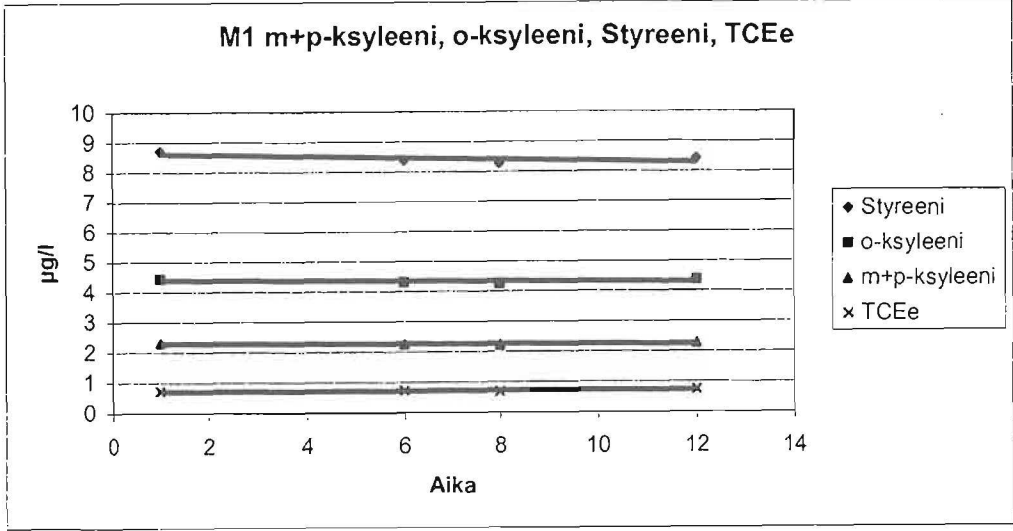
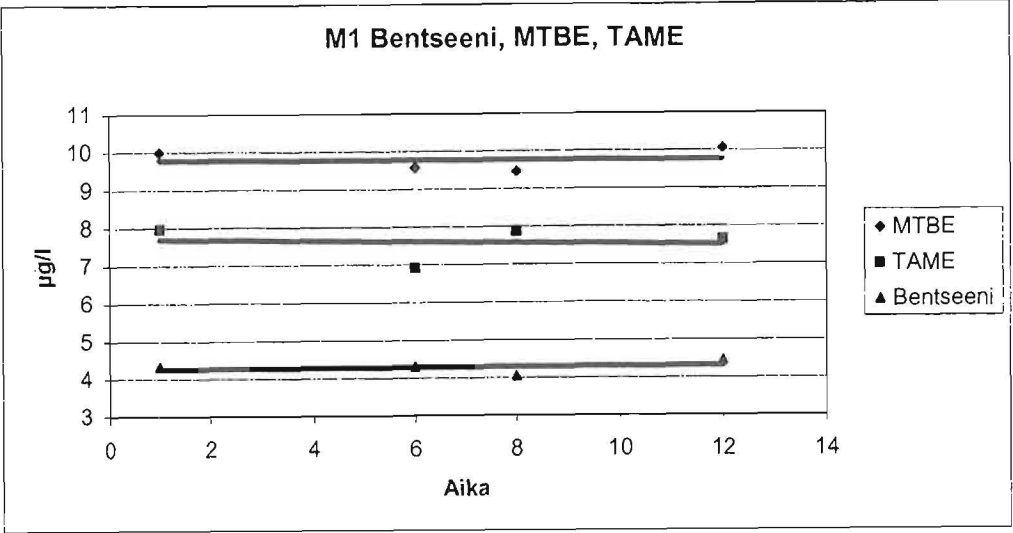
Yllä oleville näytteille sekä suhde s_a/σ että s_b/σ olivat pienempiä kuin asetettu tavoite 0,3. Näytteitä voidaan pitää homogeenisina.

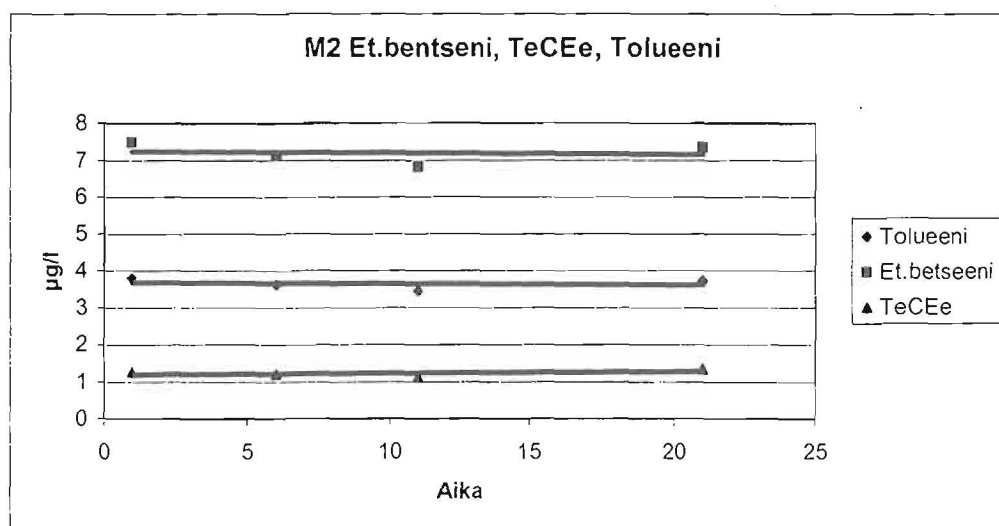
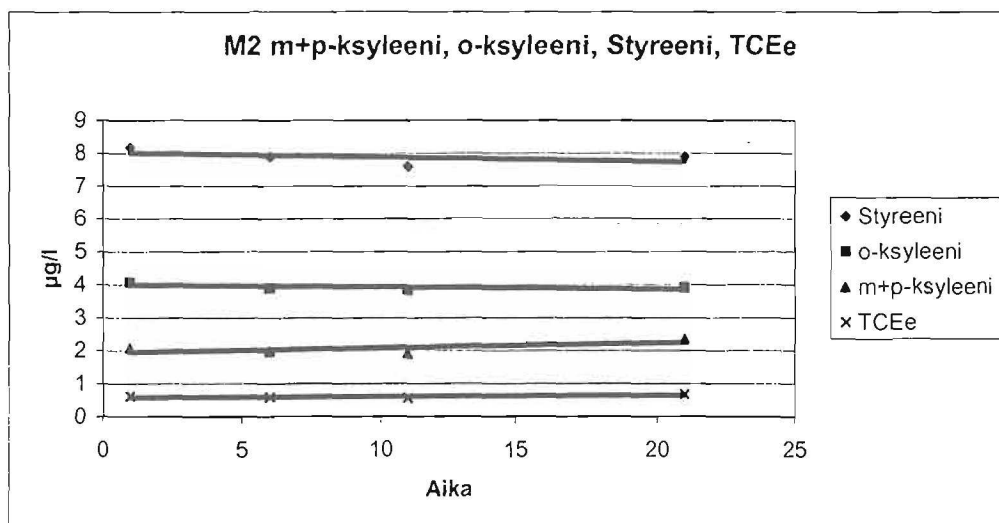
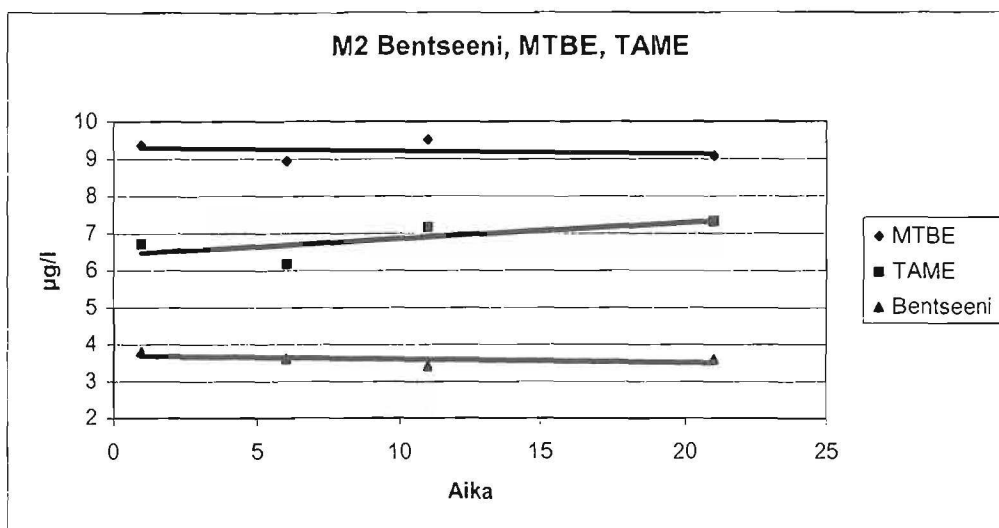
LIITE 4. NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Appendix 4. Testing of stability

VOC-yhdisteet näytteistä P1, M1 ja M2







LIITE 5. LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE*Appendix 5. Comments sent by the participants*

Lab. nro	Kommentit näytteistä	SYKE:n toimenpide
5	Laboratorion kommentoi maanäytteiden metanolilla kestäväntä. Laboratorio oli ottanut näytteestä osanäytteitä	Testauksissa osoittautui, että maanäytteessä yhdisteet eivät säily ilman metanolilisäystä. Osanäytteitä ei ollut tarkoitus ottaa, vaan koko näytepullon sisältö tuli käyttää määrittämiseen. Rinnakkaismäärittäykset pyydettiin tekemään kahdesta lähetetystä näytepullosta. Ohjeistuksen tarkkuuteen ja yksiselitteisyyteen tul- laan kiinnittämään huomiota.
6	Lähetetystä kylmälaukusta puuttui palautuspakettikortti.	Laboratorion kanssa sovittu kylmälaukun palautuk- sesta.
13	Syntetisen näytteen paino laski pun- nittaessa: ampullin korkki ei tarpeeksi kireällä.	Laboratoriolle lähetettiin uusi näyte.

Lab. nro	Kommentit tuloksista	SYKE:n toimenpide
5	Alustavat tulokset eivät olleet tulleet perille viikolla 5.	Alustavat tulokset postitettiin laboratorioille 31.1.2004 eli viikon 5 perjantaina. Laboratoriolle postitettiin tulokset uudelleen.
13	Laboratorion tulosten palautuksessa ja yhteydenpidossa sähköpostilla SY- KE:n ollut ongelmia.	Asia selvitettiin laboratorion kanssa ajan tasalle. Järjestäjän on pyytännyt toimittamaan tulokset osoit- teeseen: vertkoe@ymparisto.fi ja toivoo, että tätä pyyntöä noudatetaan jatkossakin sekaannusten ja viivytysten välttämiseksi.

LIITE 6. LABORATORIOIDEN ILMOITTAMAT TULOKSET

Appendix 6. Results reported by the laboratories

Analyte	Sample	Unit	1				2				3						
Benzene	M1	mg/kg	4,07	4,31	4,77	4,54	1	4,00	4,05	4,17	3,97	1	3,90	4,08	4,15	4,04	1
	M2	mg/kg	3,93	4,21	4,49	4,33	1	3,60	3,64	3,57	3,77	1	3,64	3,61	3,52	3,62	1
	P1	µg/l						7,78	7,75	7,95	7,63	1	8,0529	7,869	8,056	8,080	1
	S1	µg/ml						7,95	7,86			1	8,027	7,761			1
	S2	µg/ml	2,15	2,07			1	2,00	1,99			1	1,95	1,96			1
Et.benzene	M1	mg/kg	8,84	9,45	10,18	9,79	1	7,35	7,44	7,72	7,37	1	8,06	8,32	8,15	8,02	1
	M2	mg/kg	8,81	9,35	9,87	9,65	1	6,71	6,92	6,75	7,12	1	7,50	7,27	7,31	7,35	1
	P1	µg/l						7,57	7,37	7,36	7,21	1	5,573	5,510	5,462	5,285	1
	S1	µg/ml						6,27	6,19			1	4,610	4,454			1
	S2	µg/ml	4,62	4,54			1	3,67	3,67			1	3,92	3,90			1
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,50	2,67	2,89	2,77	1	2,22	2,21	2,32	2,19	1	2,21	2,28	2,20	2,15	1
	M2	mg/kg	2,52	2,68	2,82	2,76	1	2,02	2,05	2,01	2,14	1	2,38	2,33	2,34	2,34	1
	P1	µg/l						20,7	20,1	20,4	20,1	1	16,232	16,119	16,088	15,589	1
	S1	µg/ml						6,26	6,06			1	5,462	5,355			1
	S2	µg/ml	1,30	1,28			1	1,06	1,06			1	1,06	1,05			1
MTBE	M1	mg/kg	9,20	9,99	12,00	11,11	1	8,76	8,91	9,01	8,50	1	9,12	9,51	9,70	9,49	1
	M2	mg/kg	10,22	11,00	12,30	11,74	1	8,78	8,95	8,63	9,21	1	9,11	9,17	8,97	9,03	1
	P1	µg/l						68,3	67,3	66,9	66,7	1	68,257	67,375	68,263	70,000	1
	S1	µg/ml						33,9	33,6			1	33,771	32,524			1
	S2	µg/ml	5,11	4,80			1	4,38	4,26			1	4,49	4,56			1
o-Xylene	M1	mg/kg	4,63	5,02	5,55	5,29	1	3,86	3,96	4,07	3,90	1	4,22	4,31	4,26	4,22	1
	M2	mg/kg	4,80	5,74	5,48	5,34	1	3,77	3,86	3,78	4,01	1	3,97	3,89	3,88	3,91	1
	P1	µg/l						15,7	15,3	15,3	14,9	1	11,904	11,872	11,734		1
	S1	µg/ml						12,1	12,0			1	8,966	8,661			1
	S2	µg/ml	2,46	2,39			1	1,97	1,97			1	2,06	2,07			1
Styrene	M1	mg/kg	7,24	7,97	9,11	8,56	1	7,50	7,61	7,89	7,45	1	8,26	8,28	8,36	8,16	1
	M2	mg/kg	7,71	8,31	9,02	8,77	1	7,22	7,40	7,26	7,67	1	7,96	7,82	7,85	7,91	1
	P1	µg/l						13,6	13,1	13,3	12,9	1	11,820	11,345	11,326	11,408	1
	S1	µg/ml						12,7	12,6			1	10,636	10,350			1
	S2	µg/ml	3,85	3,72			1	3,73	3,67			1	3,92	3,95			1
TAME	M1	mg/kg	7,98	8,67	10,20	9,49	1	7,90	8,07	8,20	7,81	1	7,67	7,94	8,00	7,86	1
	M2	mg/kg	8,67	9,31	10,34	9,89	1	7,84	8,07	7,78	8,24	1	7,31	7,43	7,26	7,27	1
	P1	µg/l						34,3	34,0	33,9	33,2	1	28,7455	28,515	28,445	29,639	1
	S1	µg/ml						15,4	15,3			1	13,119	12,674			1
	S2	µg/ml	4,38	4,12			1	3,90	3,89			1	3,84	3,84			1
TetraCE	M1	mg/kg	1,53	1,61	1,67	1,65	1	1,60	1,52	1,62	1,57	1	1,48	1,53	1,47	1,45	1
	M2	mg/kg	1,44	1,54	1,58	1,55	1	1,28	1,35	1,26	1,34	1	1,37	1,31	1,31	1,35	1
	P1	µg/l						32,2	31,8	32,5	33,2	1	36,406	37,286	37,369	36,202	1
	S1	µg/ml						7,30	6,94			1	6,659	6,594			1
	S2	µg/ml	0,80	0,80			1	0,73	0,78			1	0,74	0,75			1
Toluene	M1	mg/kg	4,25	4,53	4,98	4,76	1	4,01	3,99	4,12	3,95	1	4,08	4,17	4,16	4,07	1
	M2	mg/kg	4,21	4,49	4,78	4,65	1	3,58	3,65	3,58	3,77	1	3,78	3,68	3,69	3,72	1
	P1	µg/l						21,5	20,6	21,0	20,8	1	19,994	19,685	19,628	19,253	1
	S1	µg/ml						7,54	7,46			1	6,753	6,628			1
	S2	µg/ml	2,24	2,19			1	1,95	1,94			1	2,00	2,02			1
TriCE	M1	mg/kg	0,67	0,74	0,81	0,74	1	0,50	0,60	0,59	0,52	1	0,67	0,69	0,69	0,68	1
	M2	mg/kg	0,72	0,80	0,82	0,79	1	0,54	0,47	0,50	0,53	1	0,69	0,69	0,67	0,68	1
	P1	µg/l						5,19	5,42	5,35	5,76	1	6,596	6,751	6,750	6,585	1
	S1	µg/ml						1,11	1,17			1	1,150	1,162			1
	S2	µg/ml	0,37	0,37			1	0,24	0,25			1	0,35	0,33			1
VOC-tot	M1	mg/kg	1,21				1	47,7				1	50,76				1
	M2	mg/kg	1,22					45,3				1	47,27				1
	P1	µg/l						203				1					
Analyte	Sample	Unit	4				5				6						
Benzene	M1	mg/kg	3,00	2,98	3,10	2,99	1	3,669	3,687	3,643	3,648	3	7,99	7,94	7,96	7,95	3
	M2	mg/kg	2,53	2,62	2,63	2,58	1	3,611	3,582	3,614	3,625	3	4,66	5,45	5,45	5,39	3
	P1	µg/l	8	8	8	9	1	6,5	6,17	6,12	6,93	3	8,21	8,98	8,30	9,64	3
	S1	µg/ml	9,28	8,56			1	7,05	6,78			3	9,38	8,93			3
	S2	µg/ml	1,96	1,87			1	1,89	2,12			3	1,45	1,45			3
Et.benzene	M1	mg/kg	7,28	7,00	7,41	6,43	1	9,132	9,032	9,063	9,053	3	25,00	24,87	24,88	24,55	3
	M2	mg/kg	6,26	6,08	6,66	6,10	1	8,403	8,385	8,439	8,437	3	17,26	17,71	17,77	17,52	3
	P1	µg/l	6	6	8	9	1	7,00	6,58	6,40	7,30	3	8,47	8,04	8,71	8,90	3
	S1	µg/ml	5,66	5,69			1	5,35	5,34			3	7,21	6,96			3
	S2	µg/ml	4,43	4,59			1	3,81	3,88			3	2,90	2,89			3
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,10	2,02	2,15	2,04	1	2,55	2,522	2,538	2,546	3	8,01	7,99	8,00	7,88	3
	M2	mg/kg	1,79	1,76	1,94	1,87	1	2,35	2,373	2,362	2,356	3	5,67	5,80	5,82	5,74	3
	P1	µg/l	19	20	33	31	1	18,5	17,7	17,47	19,73	1	24,60	23,36	24,73	24,44	3
	S1	µg/ml	7,04	6,97			1	5,25	5,34			3	7,42	7,10			3
	S2	µg/ml	1,35	1,35			1	1,26	1,34			3	0,88	0,88			3

Analyte	Sample	Unit	4					5					6				
MTBE	M1	mg/kg	4,26	4,62	4,89	4,27	1	6,419	6,444	6,43	6,469	3					
	M2	mg/kg	4,25	4,89	4,85	4,08	1	7,49	7,382	7,631	7,598	3					
	P1	µg/l	59	58	60	65	1	55,7	55,86	54,74	65,64	3					
	S1	µg/ml	34,34	30,64			1	31,8	33,1			3					
	S2	µg/ml	3,02	2,61			1	3,96	4,1			3					
o-Xylene	M1	mg/kg	4,00	4,09	4,21	4,07	1	4,911	4,851	4,831	4,848	3	13,38	13,35	13,34	13,14	3
	M2	mg/kg	3,61	3,65	4,04	3,19	1	4,579	4,625	4,578	4,535	3	10,21	10,37	10,45	10,27	3
	P1	µg/l	15	16	14	14	1	15,1	14,71	14,46	15,98	3	17,23	16,40	17,41	17,07	3
	S1	µg/ml	10,81	11,26			1	10,5	10,8			3	13,87	13,39			3
	S2	µg/ml	2,56	2,63			1	2,24	2,26			3	1,58	1,58			3
Styrene	M1	mg/kg	5,77	5,93	5,99	5,55	1	8,336	8,222	8,267	8,25	3	19,37	19,34	19,34	19,08	3
	M2	mg/kg	5,11	5,36	5,35	5,29	1	8,168	8,14	8,132	8,035	3	15,68	16,00	16,03	15,82	3
	P1	µg/l	12	11	11	10	1	10,9	10,49	10,19	11,55	3	16,64	15,82	26,62	16,42	3
	S1	µg/ml	8,54	8,54			1	12,1	12,1			3	16,34	15,77			3
	S2	µg/ml	3,61	3,50			1	3,93	3,86			3	3,12	3,12			3
TAME	M1	mg/kg	4,42	4,45	4,59	4,58	1	6,42	6,358	6,369	6,357	3					
	M2	mg/kg	4,07	4,24	4,41	4,37	1	6,926	6,92	6,935	6,943	3					
	P1	µg/l	33	37	37	32	1	26,3	26,25	24,96	32,43	3					
	S1	µg/ml	14,46	14,61			1	14,9	14,4			3					
	S2	µg/ml	2,74	2,80			1	3,82	3,98			3					
TetraCE	M1	mg/kg	1,88	1,74	1,85	1,66	1	1,807	1,839	1,734	1,82	3					
	M2	mg/kg	1,52	1,41	1,60	1,47	1	1,599	1,614	1,616	1,624	3					
	P1	µg/l	37	37	35	35	1	38,2	35,91	35,49	40,38	3					
	S1	µg/ml	8,11	8,58			1	6,65	6,54			3					
	S2	µg/ml	1,16	1,23			1	0,72	0,74			3					
Toluene	M1	mg/kg	3,73	3,64	3,85	3,03	1	4,36	4,312	4,302	4,325	3	10,77	10,72	10,72	10,62	3
	M2	mg/kg	3,21	3,23	3,43	2,87	1	4,095	4,089	4,111	4,109	3	7,16	7,62	7,61	7,55	3
	P1	µg/l	18	23	23	25	1	21,6	20,67	20,93	21,26	3	25,15	25,17	25,04	26,77	3
	S1	µg/ml	7,43	7,26			1	7,6	7,14			3	9,27	8,89			3
	S2	µg/ml	2,38	2,36			1	2,15	2,38			3	1,52	1,52			3
TriCE	M1	mg/kg	0,77	0,73	0,77	0,71	1	0,672	0,659	0,693	0,671	3					
	M2	mg/kg	0,63	0,61	0,67	0,64	1	0,655	0,627	0,636	0,64	3					
	P1	µg/l	8	8	11	8	1	5,8	5,57	5,46	6,08	3					
	S1	µg/ml	1,62	1,54			1	1,2	1,11			3					
	S2	µg/ml	0,49	0,50			1	0,33	0,36			3					
VOC-tot	M1	mg/kg	37				1										
	M2	mg/kg	33				1										
	P1	µg/l	220				1										
Analyte	Sample	Unit	7					8					9				
Benzene	M1	mg/kg	2,95	3,46	3,06	3,05	2	3,58	3,49	3,55	3,62	1	4,76	4,40	4,02	4,10	3
	M2	mg/kg	3,68	3,43	3,24	3,65	2	3,07	3,09	3,12	3,13	1	3,60	4,02	3,93	3,89	3
	P1	µg/l	7,25	7,22	7,06	7,12	2	8,5	9,1	8,4	9,5	1	7,9	7,8	7,5	7,6	3
	S1	µg/ml	7,42	7,38			2	8,92	8,60			1	6,8	7,2			3
	S2	µg/ml	1,41	1,69			2	2,02	1,98			1	2,31	2,22			3
Et.benzene	M1	mg/kg	7,44	8,60	8,34	8,22	2	6,88	7,39	7,38	7,20	1	8,76	7,98	7,22	7,38	3
	M2	mg/kg	8,91	8,28	8,71	7,72	2	7,00	6,68	6,94	6,80	1	7,27	7,39	7,33	7,51	3
	P1	µg/l	6,38	6,40	6,32	6,44	2	4,9	5,3	4,7	5,3	1	6,6	6,6	6,3	6,3	3
	S1	µg/ml	5,51	5,51			2	4,68	4,73			1	5,0	5,4			3
	S2	µg/ml	4,19	4,09			2	4,00	3,99			1	4,91	4,52			3
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,23	2,56	2,51	2,49	2	2,10	2,24	2,26	2,21	1	2,69	2,47	2,31	2,35	3
	M2	mg/kg	2,65	2,49	2,62	2,3	2	2,12	2,03	2,11	2,07	1	2,26	2,39	2,37	2,39	3
	P1	µg/l	19,8	19,5	19,4	19,7	2	12,2	12,5	12,2	13,0	1	20	20	19	19	3
	S1	µg/ml	5,49	4,59			2	4,31	4,49			1	4,8	5,2			3
	S2	µg/ml	1,21	1,22			2	1,16	1,17			1	1,48	1,38			3
MTBE	M1	mg/kg	7,41	7,9	7,76	7,62	2	9,51	9,51	9,46	9,49	1	8,16	9,23	8,80	10,7	3
	M2	mg/kg	8,71	7,78	8,14	7,57	2	9,62	9,55	9,53	9,43	1	24,1	24,6	26,2	26,3	3
	P1	µg/l	56,7	56,7	53,2	52,2	2	70,4	72,9	69,8	76,5	1	90	91	84	82	3
	S1	µg/ml	30,3	30,1			2	37,7	37,5			1	31	34			3
	S2	µg/ml	4,15	3,89			2	5,10	5,01			1	7,18	6,83			3
o-Xylene	M1	mg/kg	4,23	4,77	4,7	4,63	2	3,95	4,20	4,16	4,15	1	5,00	4,58	4,24	4,23	3
	M2	mg/kg	5,19	4,85	5,08	4,52	2	4,15	3,96	4,06	3,98	1	4,28	4,49	4,42	4,60	3
	P1	µg/l	14,7	14,6	14,8	14,8	2	8,8	9,3	8,9	9,4	1	15	15	14	14	3
	S1	µg/ml	11,4	11,2			2	8,36	8,15			1	9,3	11			3
	S2	µg/ml	2,38	2,28			2	2,18	2,27			1	2,66	2,66			3
Styrene	M1	mg/kg	8,32	9,21	9,11	8,93	2	7,32	7,51	7,62	7,53	1	8,43	8,13	7,23	7,70	3
	M2	mg/kg	9,98	9,26	9,72	8,71	2	7,36	7,57	7,36	7,63	1	7,48	7,93	7,49	7,68	3
	P1	µg/l	16	15,7	15,6	15,5	2	7,7	8,1	8,0	8,6	1					
	S1	µg/ml	15,9	15,8			2	8,68	8,81			1					
	S2	µg/ml	4,56	4,4			2	4,04	3,94			1	4,99	4,64			3
TAME	M1	mg/kg	6,32	6,34	6,23	6,63	2	8,39	7,71	7,83	7,69	1	4,16	3,51	3,10	4,01	3
	M2	mg/kg	6,86	6,20	6,74	7,22	2	7,89	7,87	8,07	7,74	1	6,85	7,96	7,17	7,93	3
	P1	µg/l	33,3	31,9	31,2	30,4	2	29,5	30,6	30,0	31,9	1	37	35	34	33	3
	S1	µg/ml	13,6	13,7			2	14,4	14,0			1	12	13			3
	S2	µg/ml	3,59	3,45			2	4,25	4,07			1	4,55	4,32			3

Analyte	Sample	Unit	7					8					9				
TetraCE	M1	mg/kg	1,30	1,56	1,49	1,48	2	1,413	1,393	1,357	1,381	1	1,80	1,65	1,49	1,54	3
	M2	mg/kg	1,49	1,38	1,46	1,27	2	1,175	1,144	1,172	1,187	1	1,34	1,39	1,40	1,41	3
	P1	µg/l	34,5	34,5	34,1	34,5	2	28,9	30,0	29,3	30,6	1	34	34	33	32	3
	S1	µg/ml	6,6	6,50			2	6,77	6,70			1	6,3	6,9			3
	S2	µg/ml	0,77	0,76			2	0,723	0,726			1	0,96	0,89			3
Toluene	M1	mg/kg	3,94	4,43	4,28	4,20	2	3,70	3,91	3,91	3,90	1	4,76	4,29	3,97	4,06	3
	M2	mg/kg	4,57	4,30	4,47	3,99	2	3,58	3,52	3,58	3,52	1	3,80	4,03	3,95	4,25	3
	P1	µg/l	21,4	21,1	20,7	21,0	2	14,8	15,5	14,5	15,1	1	22	22	21	21	3
	S1	µg/ml	7,09	7,15			2	5,54	5,47			1	5,8	6,3			3
	S2	µg/ml	2,16	2,12			2	2,09	2,14			1	2,50	2,41			3
TriCE	M1	mg/kg	0,62	0,57	0,69	0,69	2	0,582	0,584	0,605	0,616	1	0,28	0,25	0,24	0,25	3
	M2	mg/kg	0,69	0,66	0,68	0,60	2	0,516	0,525	0,538	0,521	1	0,45	0,50	0,48	0,50	3
	P1	µg/l	5,41	5,44	5,25	5,31	2	5,90	6,28	5,65	6,55	1	6,4	6,3	6,1	6,1	3
	S1	µg/ml	0,97	0,99			2	1,12	1,08			1	1,4	1,4			3
	S2	µg/ml	0,36	0,35			2	0,312	0,316			1	0,34	0,33			3
VOC-tot	M1	mg/kg	47,6				2	47,8				1					
	M2	mg/kg	49,9				4	46,2				1					
	P1	µg/l	210				3	192				1					
Analyte	Sample	Unit	10					11					12				
Benzene	M1	mg/kg	3,57	3,46	4,07	3,65	1	5,35	5,37	5,09	5,01	1	4,00	3,79	4,10	3,7	1
	M2	mg/kg						5,69	5,59	4,78	4,69	1	0,76	0,50	0,27	0,47	1
	P1	µg/l	6,99	7,18	7,30	6,93	1	7,71	8,28	7,87	7,53	1	6,9	7,4	7,4	6,6	1
	S1	µg/ml	7,19	6,87			1	7,31	6,45			1	5,615	6,793			1
	S2	µg/ml	2,01	1,78			1	2,96	2,72			1	1,73	1,64			1
Et.benzene	M1	mg/kg	7,35	6,47	7,77	7,14	1	9,30	10,4	8,81	9,82	1	8,35	8,26	8,68	7,40	1
	M2	mg/kg						10,0	10,4	8,76	9,64	1	1,88	1,31	0,73	0,99	1
	P1	µg/l	7,03	6,83	6,28	6,72	1	6,15	6,75	6,62	6,35	1	6,1	6,5	6,6	6,2	1
	S1	µg/ml	5,15	4,98			1	5,36	5,01			1	4,144	5,012			1
	S2	µg/ml	3,92	3,40			1	5,20	4,76			1	3,34	3,27			1
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,10	1,85	2,21	2,03	1	1,28	1,70	1,54	1,41	1	2,49	2,45	2,56	2,20	1
	M2	mg/kg						1,43	1,27	1,23	1,65	1	0,60	0,43	0,24	0,32	1
	P1	µg/l	19,2	15,8	17,8	17,5	1	16,6	18,2	18,1	17,1	1	17,5	20,0	18,6	17,8	1
	S1	µg/ml	5,00	4,58			1	5,24	4,78			1	4,040	4,859			1
	S2	µg/ml	1,14	0,98			1	0,79	0,76			1	0,99	0,97			1
MTBE	M1	mg/kg	7,65	8,55	9,43	7,73	1	13,6	13,6	13,3	13,3	1	9,22	8,31	9,27	9,26	1
	M2	mg/kg						15,6	15,6	12,5	12,5	1	6,15	4,75	3,44	4,52	1
	P1	µg/l	89,1	87,3	83,4	82,0	1	74,3	74,1	71,2	70,8	1	60,0	65,2	63,6	57,4	1
	S1	µg/ml	35,1	38,5			1	36,6	34,1			1	27,450	32,218			1
	S2	µg/ml	4,03	4,08			1	6,83	6,56			1	4,11	3,87			1
o-Xylene	M1	mg/kg	3,61	3,37	3,88	3,38	1	4,65	4,47	5,93	4,33	1	4,50	4,45	4,56	3,97	1
	M2	mg/kg						5,05	5,05	4,26	4,26	1	1,47	1,09	0,67	0,83	1
	P1	µg/l	11,2	11,1	10,4	9,1	1	13,0	14,3	13,8	13,3	1	14,6	13,8	14,7	15,7	1
	S1	µg/ml	10,2	10,1			1	11,2	10,5			1	7,958	9,436			1
	S2	µg/ml	1,80	1,78			1	2,40	2,19			1	1,79	1,73			1
Styrene	M1	mg/kg						9,86	9,74	9,87	9,78	1	8,82	8,40	8,84	8,08	1
	M2	mg/kg						11,1	10,6	9,34	9,29	1	3,84	2,87	1,89	2,21	1
	P1	µg/l						12,2	13,0	12,4	12,0	1	11,0	10,1	12,4	8,9	1
	S1	µg/ml						13,0	11,6			1	9,511	11,174			1
	S2	µg/ml						5,04	4,62			1	3,52	3,35			1
TAME	M1	mg/kg	5,92	6,55	7,06	5,99	1	10,9	11,3	8,91	11,1	1	8,15	7,36	8,07	7,89	1
	M2	mg/kg						12,5	12,6	10,2	10,3	1	5,01	3,90	2,81	3,51	1
	P1	µg/l	42,7	43,4	44,3	40,8	1	38,5	39,8	37,7	36,8	1	30,8	33,9	31,6	30,3	1
	S1	µg/ml	15,5	17,1			1	16,0	13,4			1	12,458	14,684			1
	S2	µg/ml	3,17	3,09			1	5,55	5,33			1	3,49	3,36			1
TetraCE	M1	mg/kg						1,68	1,98	1,91	1,72	1	1,56	1,91	1,75	1,39	1
	M2	mg/kg						1,95	1,73	1,95	1,97	1	0,18	0,12	0,05	0,08	1
	P1	µg/l	33,1	33,1	31,3	34,5	1	37,1	42,1	41,9	40,4	1	33,3	39,3	40,4	29,5	1
	S1	µg/ml	5,90	6,20			1	7,32	7,19			1	5,035	6,135			1
	S2	µg/ml						1,02	1,11			1	0,57	0,63			1
Toluene	M1	mg/kg	3,60	3,28	3,98	3,59	1	5,14	5,13	4,79	4,77	1	4,23	4,15	4,32	3,83	1
	M2	mg/kg						5,45	5,46	4,65	4,66	1	0,90	0,61	0,33	0,54	1
	P1	µg/l	28,9	30,0	28,1	29,0	1	21,5	23,1	22,7	21,9	1	19,5	21,7	20,7	19,0	1
	S1	µg/ml	6,58	6,84			1	7,26	6,56			1	5,380	6,488			1
	S2	µg/ml	1,94	1,72			1	2,85	2,59			1	1,84	1,70			1
TriCE	M1	mg/kg						0,83	0,95	0,91	0,82	1	0,72	0,62	0,75	0,63	1
	M2	mg/kg						0,96	0,83	0,95	1,26	1	0,10	0,06	0,03	0,05	1
	P1	µg/l	7,55	7,91	7,80	7,61	1	6,98	7,66	7,40	7,01	1	<10	<10	<10	<10	1
	S1	µg/ml	1,32	1,32			1	1,20	1,16			1	0,966	1,176			1
	S2	µg/ml						0,50	0,52			1	0,33	0,27			1
VOC-tot	M1	mg/kg											52,04				1
	M2	mg/kg											20,89				1
	P1	µg/l											206,25				1

Analyte	Sample	Unit	13						
Benzene	M1	mg/kg	4,18	4,21	4,14	4,31	1		
	M2	mg/kg	3,88	4,05	3,94	3,84	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	2,32	2,21			1		
Et.benzene	M1	mg/kg	9,14	9,08	8,90	8,91	1		
	M2	mg/kg	8,35	8,61	8,43	8,34	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	4,96	4,88			1		
m/p-Xylene	M1	mg/kg	2,74	2,76	2,75	2,67	1		
	M2	mg/kg	2,39	2,52	2,48	2,44	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	1,50	1,46			1		
MTBE	M1	mg/kg	9,46	9,05	9,45	9,36	1		
	M2	mg/kg	8,71	9,36	8,87	8,85	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	4,69	4,55			1		
o-Xylene	M1	mg/kg	4,86	4,86	4,76	4,79	1		
	M2	mg/kg	4,48	4,57	4,55	4,38	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	2,63	2,57			1		
Styrene	M1	mg/kg	9,58	9,47	9,31	9,29	1		
	M2	mg/kg	8,75	9,05	8,83	8,69	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	5,20	5,08			1		
TAME	M1	mg/kg	7,78	7,52	7,52	7,98	1		
	M2	mg/kg	7,43	7,44	7,55	7,64	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	4,16	4,28			1		
TetraCE	M1	mg/kg							
	M2	mg/kg							
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml							
Toluene	M1	mg/kg	4,40	4,32	4,23	4,29	1		
	M2	mg/kg	3,98	4,19	4,06	3,96	1		
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml	2,21	2,22			1		
TriCE	M1	mg/kg							
	M2	mg/kg							
	P1	µg/l							
	S1	µg/ml							
	S2	µg/ml							
VOC-tot	M1	mg/kg							
	M2	mg/kg							
	P1	µg/l							

LIITE 7 LABORATORIOIDEN ANALYYSIMENETELMÄT

Appendix 7 The analytical methods

Vesinäyte

Lab	Viite	Uuttoliuotin ja tilavuus	Sisäinen / saanto standardi	Injektointi tekniikka	GC-detektor
2	ISO-11423, EPA 8015B		ei / klooribentseeni	Staatinen Head-space	FID 280 °C, FID 300 °C
3	ISO/DIS 10301		a,a,a-trifluori-tolueeni	Staatinen Head-space	MSD
4	ISO/TC 190 soil quality / WG6, EPA 8270		D8-tolueeni	Staatinen Head-space	MS
5	Laboratorio ei ilmoittanut käyttämäänsä menetelmää				
6	ISO/DIS 10301	Heksaani, 10 ml	sykloheksaani / nonaani	Splitless	FID 300 °C
7	ISO 15009, ASTM 5790, EPA 524, EPA 624		D8-tolueeni	Purge&Trap	MSD
8	EPA 8260B		Fluoribentseeni	Staatinen Head-space	MSD
9	Sisäinen menetelmä, ISO/DIS 15680:2001		Bromibentseeni	Automated Thermal Desorption	MSD
10	SFS-EN ISO 10301		bentsotrifluoridi	Staatinen Head-space	
11	SFS-EN ISO 10301		Bromitrikloori-metaani, D8-tolueeni	Head-space / Split	MSD
12	SFS-EN ISO 10301 ISO 11423-1		--	Staatinen Head-space	FID 260 °C, FID 300 °C

Maanäytteet

Lab	Viite	Uuttoliuotin ja tilavuus (M2)	Uuttomenetelmä ja uutto aika (M1+M2)	Sisäinen / saanto- standardi	Injektointi tekniikka	GC-detektori
1	Sisäinen menetelmä	Metanoli/vesi 25 ml	Käsin ravistelu + ultraääni 10 min	ei / oma liuos	Staattinen Head-space	FID 280 °C
2	ISO-11423-1, EPA 8015B	Metanoli, 19 ml	Ultraääni 10 min	-- / klooribentseeni	Staattinen Head-space	FID 280 °C, FID 300 °C
3	ISO/FDIS 15680, ISO/CD 22155	Metanoli, 20 ml	Ravistelu, 30 min	a,a,a-trifluoritolueeni	Staattinen Head-space	MSD
4	ISO/TC 190 soil quality / WG6, EPA 8270	Metanoli 20 ml	Ravistelu, 40 min	D8-tolueeni	Staattinen Head-space	MS
5	Laboratorio ei ilmoittanut käyttämäänsä menetelmää					
6	ISO/DIS 10301	Heksaani, 3 ml + 2 ml	neste-nesteuutto x 2 / ultraäänihaude	1,2-dimetoksi-bentseeni / nonaani	Splitless-injektointi	FID 300 °C
7	ISO 15009, ISO/CD 22155	Metanoli, 20 ml	Ravistelu, 30 min	D8-tolueeni	Purge&Trap	MSD
8	EPA 8260B	Metanoli, 20 ml	Ravistelu, 30 min	Fluoribentseeni	Staattinen Head-space	MSD
9	Sisäinen menetelmä / ISO/DIS 15680	Metanoli, 20 ml	Ravistelu, 30 min	Bromibentseeni, D8-tolueeni	Automated Thermal Desorption	MSD
10		Laboratorio analysoi vain näytteen M1		bentsotrifluoridi	Staattinen Head-space	
11	ISO/TC190/SC3/ WG6: Soil quality- GC determination of VOCs and halogenated compounds	Metanoli, 20 ml	Ultraääni, 5 min	Bromitrikloori-metaani, D8-tolueeni	Staattinen Head-space	MSD
12	ISO 11423-1	Ei uuttoa		--	Staattinen Head-space	FID 260 °C, FID 300 °C
13	ISO 11423-1 soveltaen	Metanoli, 20 ml	Ravistelu, 30 min	--	Head-space	FID 250 °C

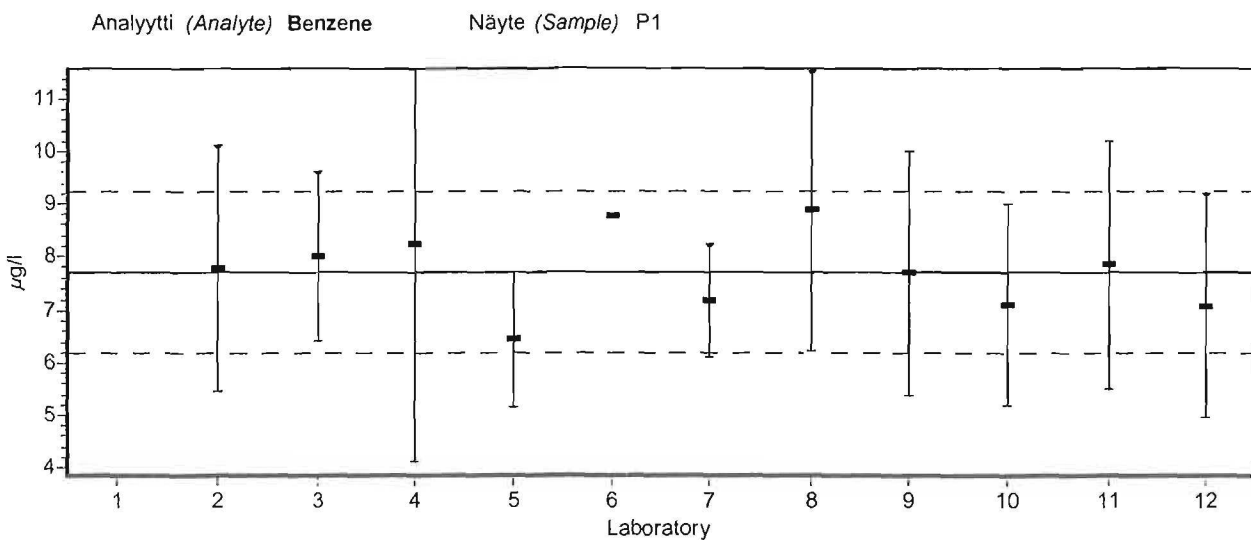
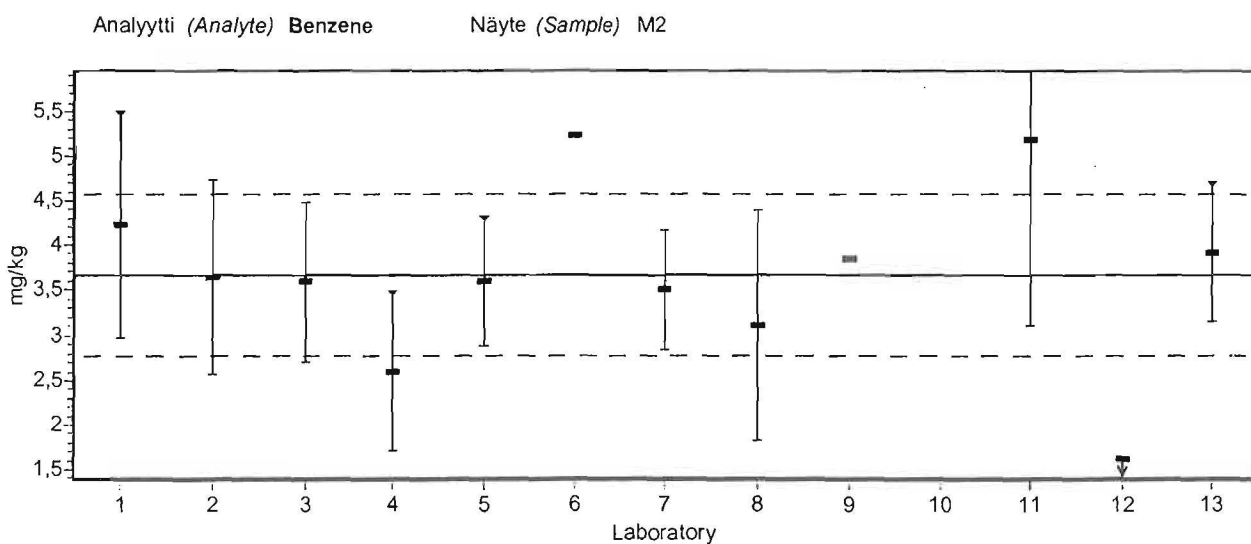
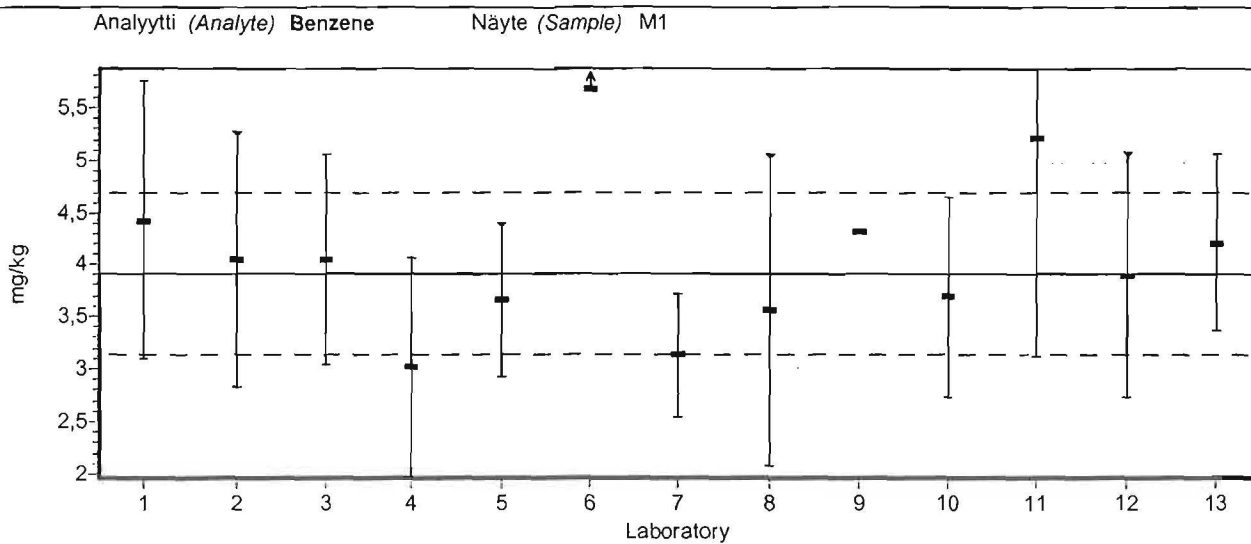
LIITE 8. VERTAILUARVON MÄÄRITTÄMINEN JA SEN MITTAUSEPÄVARMUUS
Appendix. Uncertainty of the assigned values

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	Mittausepävarmuus <i>Uncertainty</i> $2 U_c$
TetraCe	M1	1,52	Laskennallinen pitoisuus	9,1 %
	M2	1,40	Robusti-keskiarvo	12 %
	P1	34,8	Robusti-keskiarvo	7,9 %
	S1	6,60	Laskennallinen pitoisuus	6,1 %
	S2	0,758	Laskennallinen pitoisuus	7,2 %
Total-VOC	M1	46,81	Robusti-keskiarvo	9,9 %
	M2	41,98	Robusti-keskiarvo	17 %
	P1	206,3	Robusti-keskiarvo	3,9 %
TriCE	M1	0,678	Laskennallinen pitoisuus	13 %
	M2	0,616	Robusti-keskiarvo	19 %
	P1	6,50	Robusti-keskiarvo	13 %
	S1	1,10	Laskennallinen pitoisuus	9,2 %
	S2	0,339	Laskennallinen pitoisuus	9,2 %
Benzene	M1	3,71	Laskennallinen pitoisuus	11 %
	M2	3,67	Robusti-keskiarvo	13 %
	P1	7,71	Robusti-keskiarvo	6,9 %
	S1	7,00	Laskennallinen pitoisuus	9,8 %
	S2	1,86	Laskennallinen pitoisuus	10 %
Et.benzene	M1	8,21	Laskennallinen pitoisuus	9,7 %
	M2	7,84	Robusti-keskiarvo	13 %
	P1	6,52	Robusti-keskiarvo	8,9 %
	S1	5,40	Laskennallinen pitoisuus	8,1 %
	S2	4,10	Laskennallinen pitoisuus	11 %
m/p-Xylene	M1	2,37	Laskennallinen pitoisuus	9,5 %
	M2	2,25	Robusti-keskiarvo	13 %
	P1	18,75	Robusti-keskiarvo	8,8 %
	S1	5,20	Laskennallinen pitoisuus	12 %
	S2	1,18	Laskennallinen pitoisuus	13 %

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned values</i>	Mittausepävarmuus <i>Uncertainty</i> $2 U_c$
MTBE	M1	8,96	Laskennallinen pitoisuus	9,9 %
	M2	10,17	Keskiarvo	19 %
	P1	68,4	Robusti-keskiarvo	13 %
	S1	32,7	Laskennallinen pitoisuus	6,6 %
	S2	4,48	Laskennallinen pitoisuus	11 %
o-Xylene	M1	4,34	Laskennallinen pitoisuus	8,3 %
	M2	4,38	Robusti-keskiarvo	12 %
	P1	14,35	Robusti-keskiarvo	7,0 %
	S1	10,6	Laskennallinen pitoisuus	11 %
	S2	2,17	Laskennallinen pitoisuus	12 %
Styrene	M1	8,62	Laskennallinen pitoisuus	9,4 %
	M2	8,06	Robusti-keskiarvo	12 %
	P1	12,04	Robusti-keskiarvo	16 %
	S1	12,8	Laskennallinen pitoisuus	19 %
	S2	4,31	Laskennallinen pitoisuus	6,5 %
TAME	M1	7,64	Laskennallinen pitoisuus	15 %
	M2	7,42	Robusti-keskiarvo	9,9 %
	P1	33,16	Robusti-keskiarvo	10 %
	S1	15,6	Laskennallinen pitoisuus	6,5 %
	S2	3,82	Laskennallinen pitoisuus	11 %
Toluene	M1	4,08	Laskennallinen pitoisuus	6,8 %
	M2	3,99	Robusti-keskiarvo	11 %
	P1	21,45	Robusti-keskiarvo	8,1 %
	S1	6,90	Laskennallinen pitoisuus	8,1 %
	S2	2,04	Laskennallinen pitoisuus	10 %

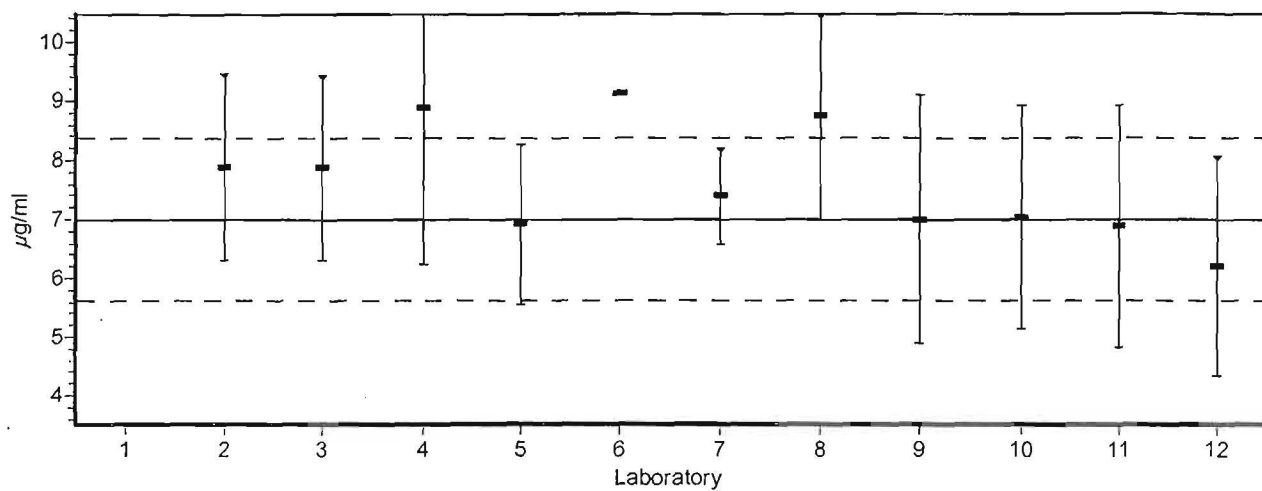
LIITE 9. TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET

Appendix 9. Results and reported measurement uncertainties



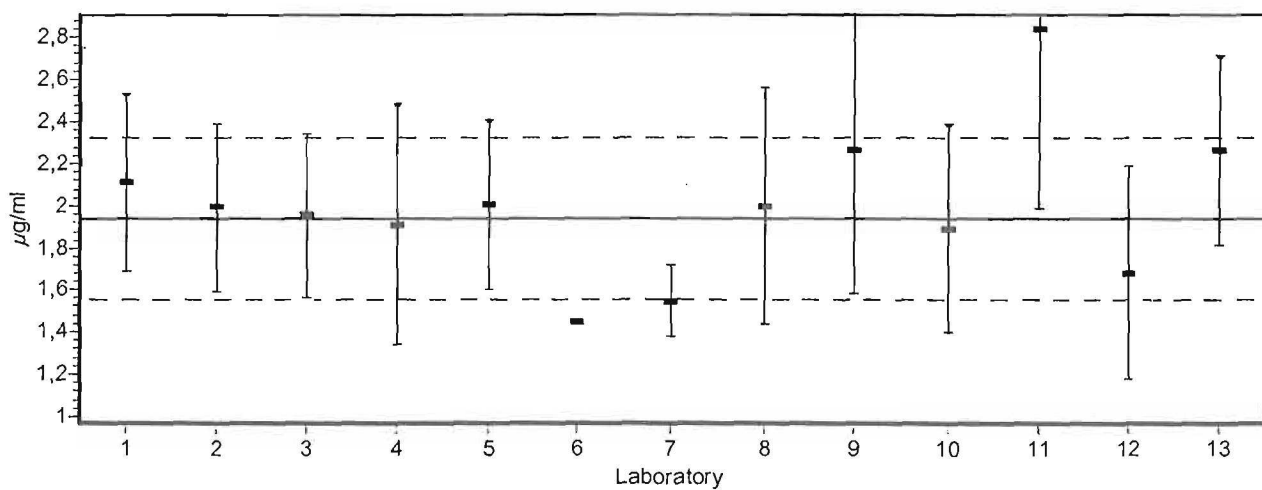
Analyytti (Analyte) Benzene

Näyte (Sample) S1



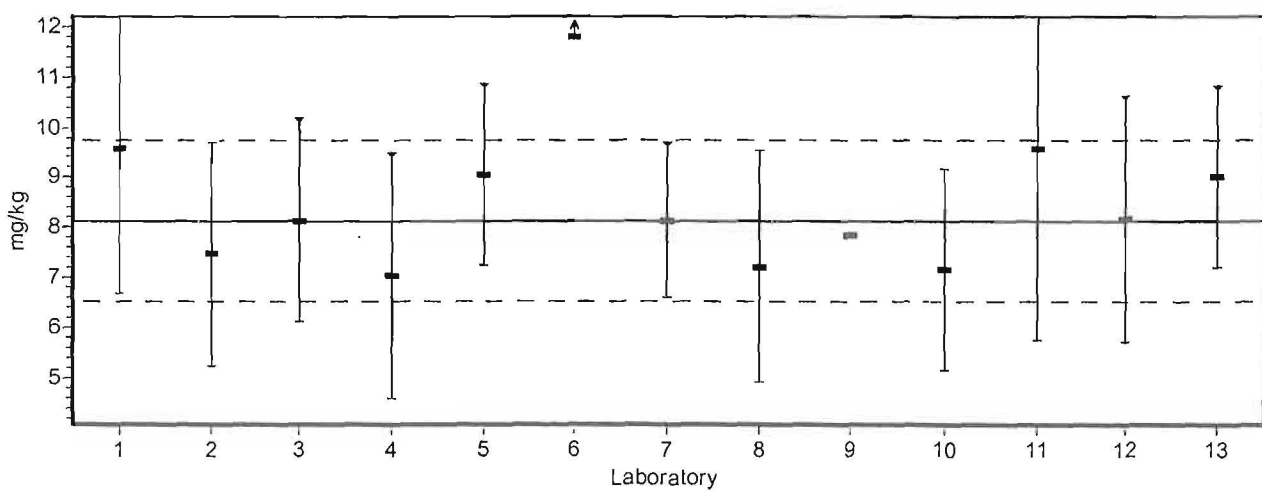
Analyytti (Analyte) Benzene

Näyte (Sample) S2



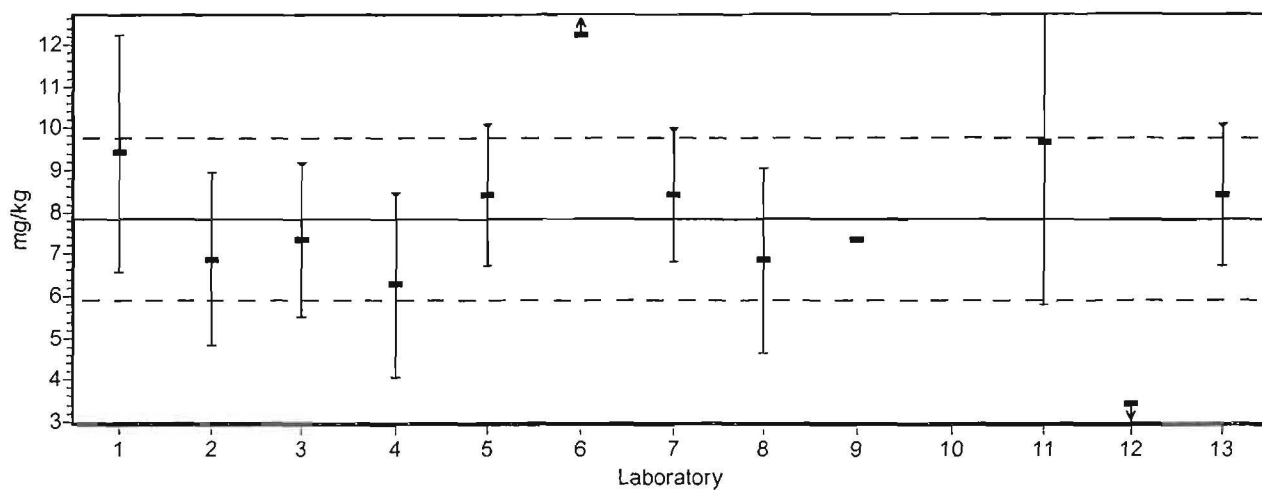
Analyytti (Analyte) Et.benzene

Näyte (Sample) M1



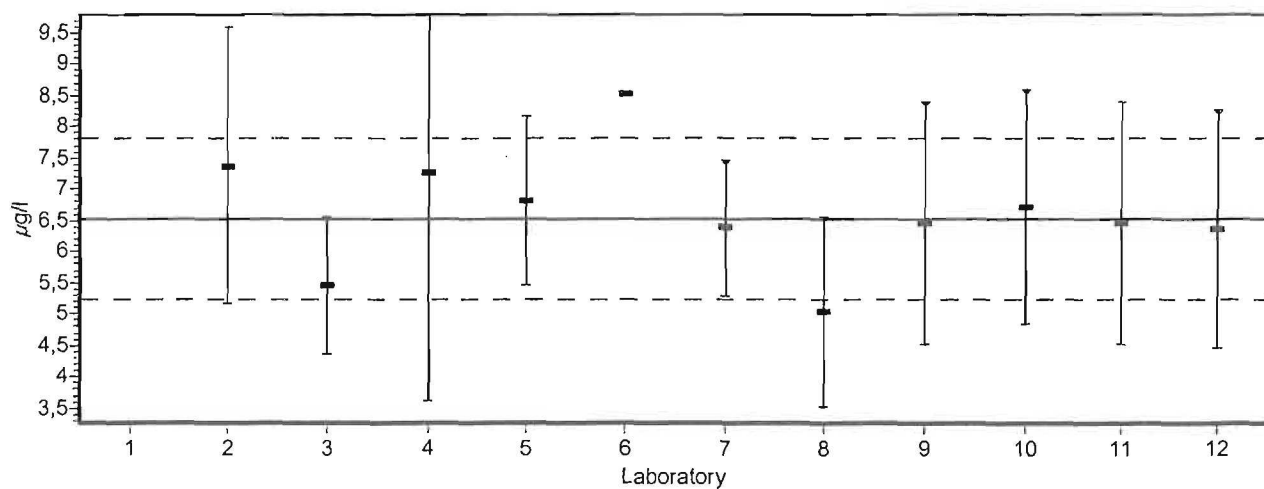
Analyytti (Analyte) Et.benzene

Näyte (Sample) M2



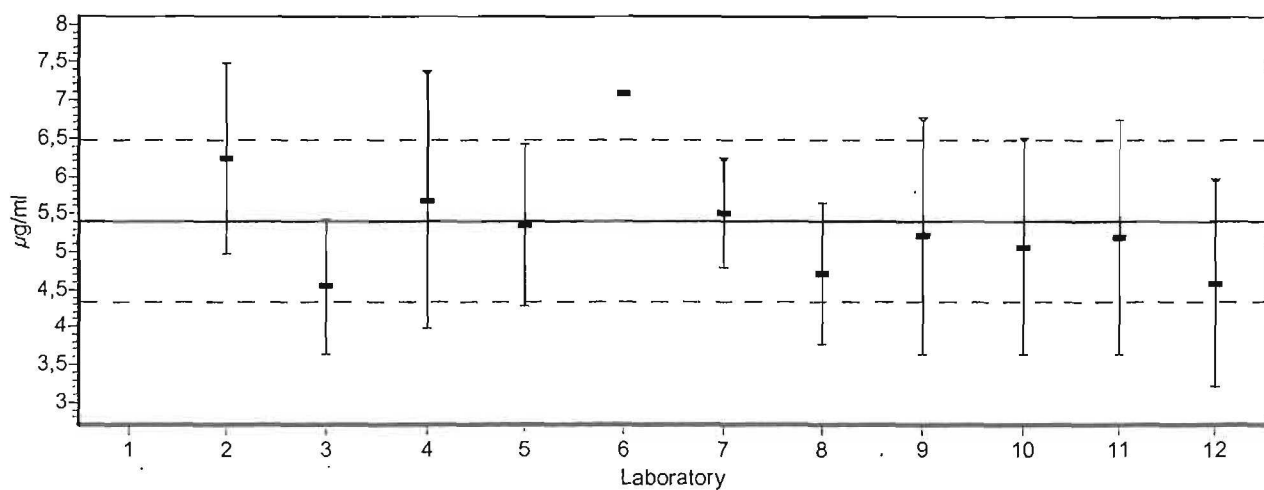
Analyytti (Analyte) Et.benzene

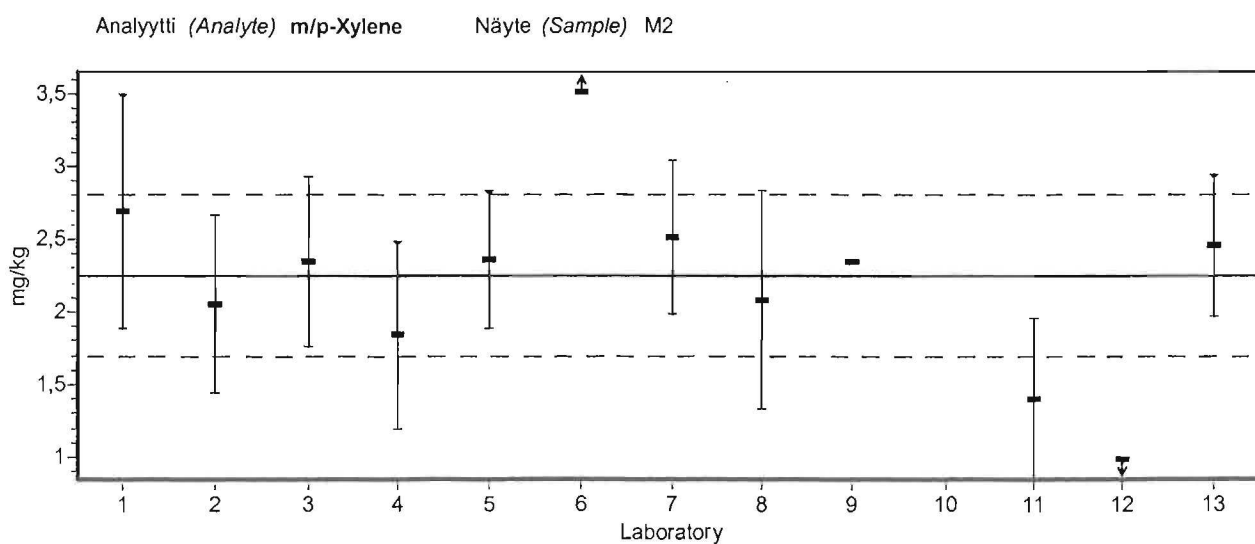
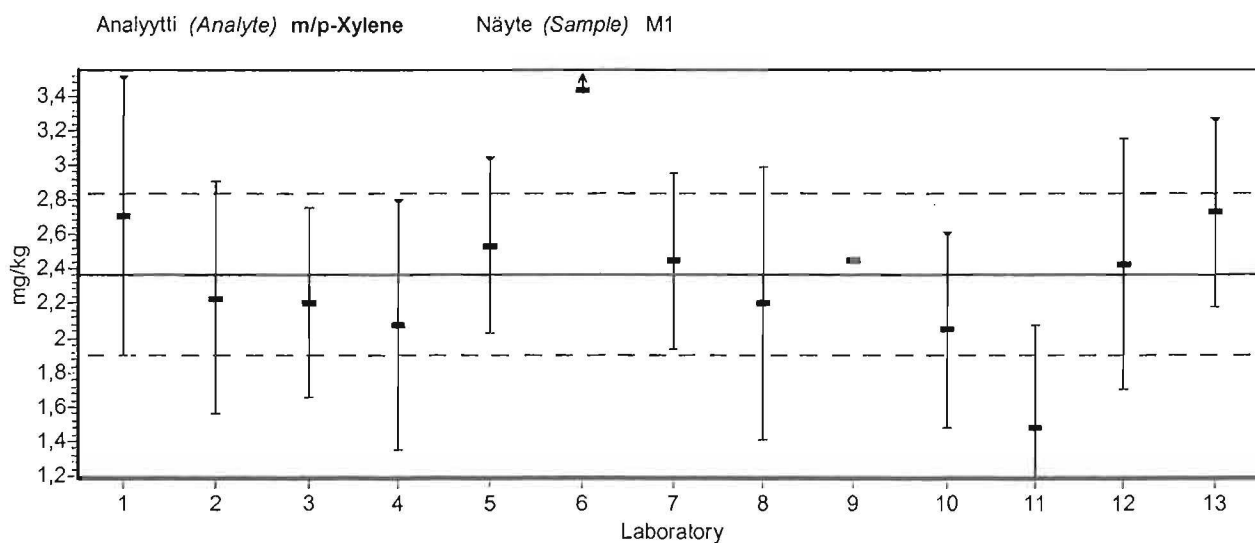
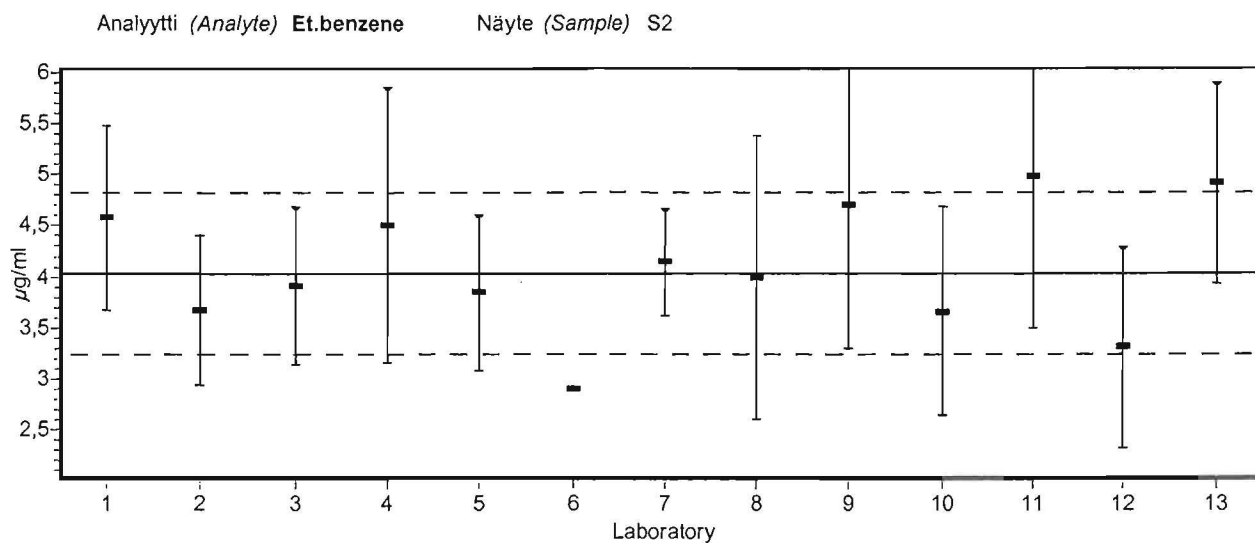
Näyte (Sample) P1



Analyytti (Analyte) Et.benzene

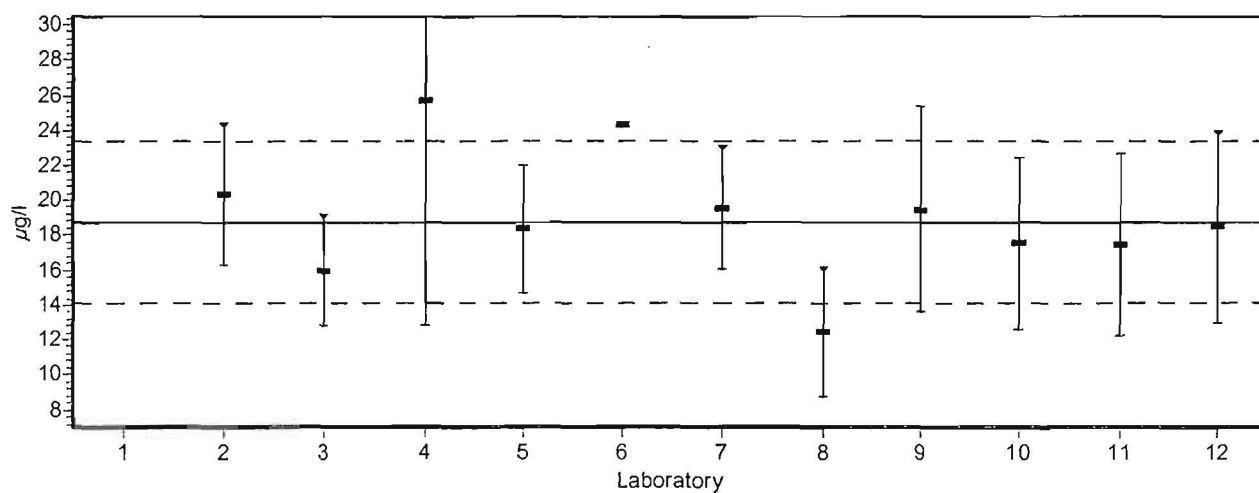
Näyte (Sample) S1





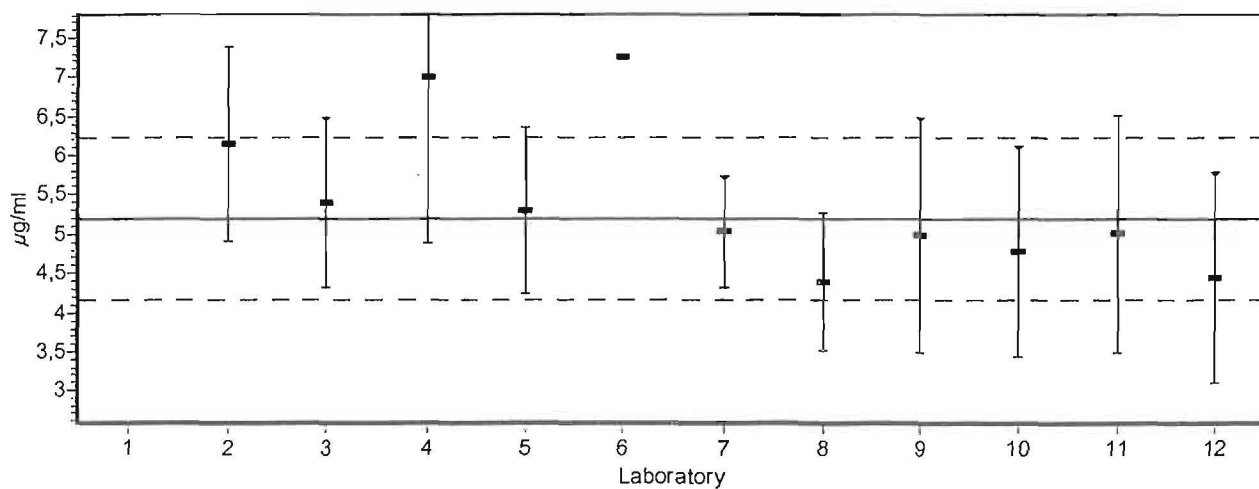
Analyytti (Analyte) m/p-Xylene

Näyte (Sample) P1



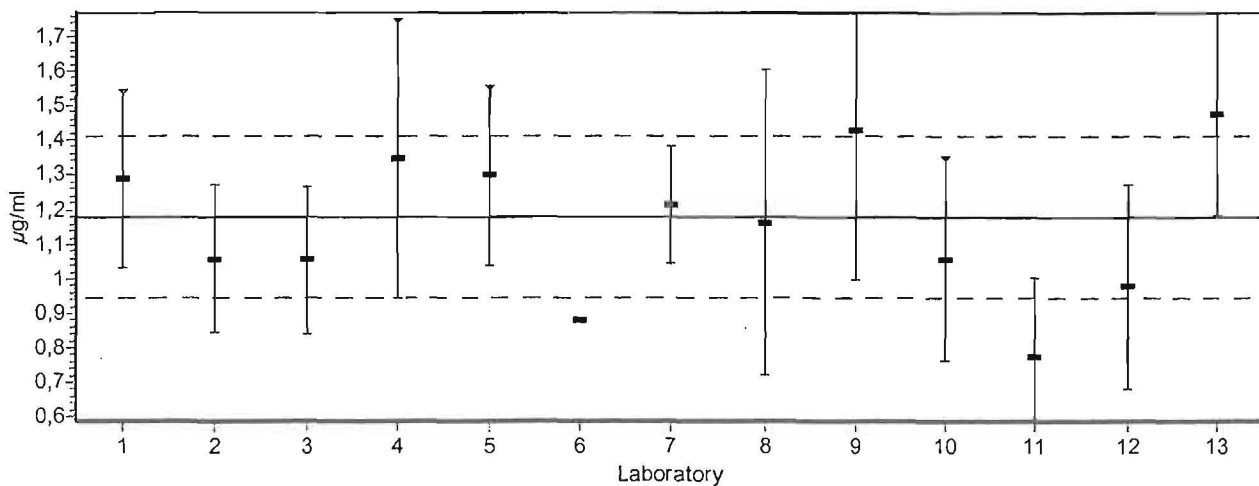
Analyytti (Analyte) m/p-Xylene

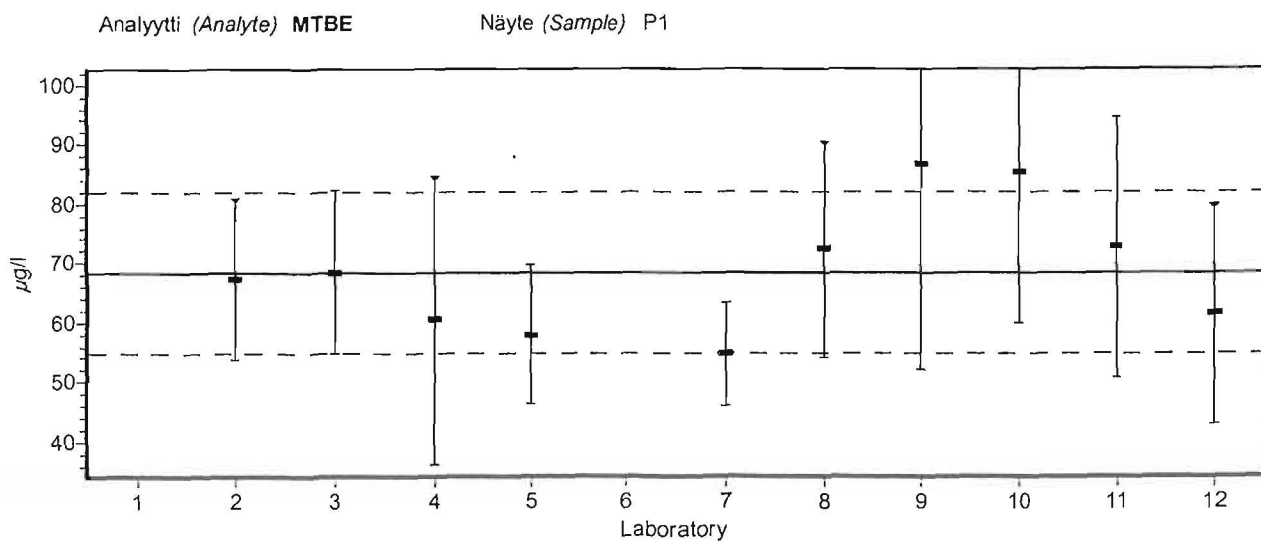
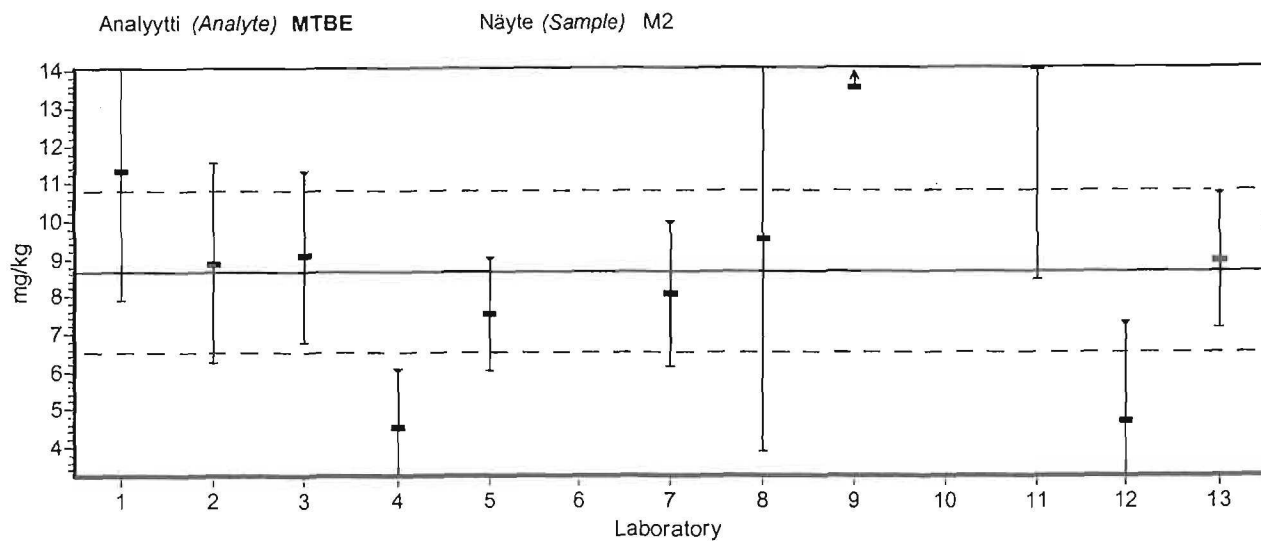
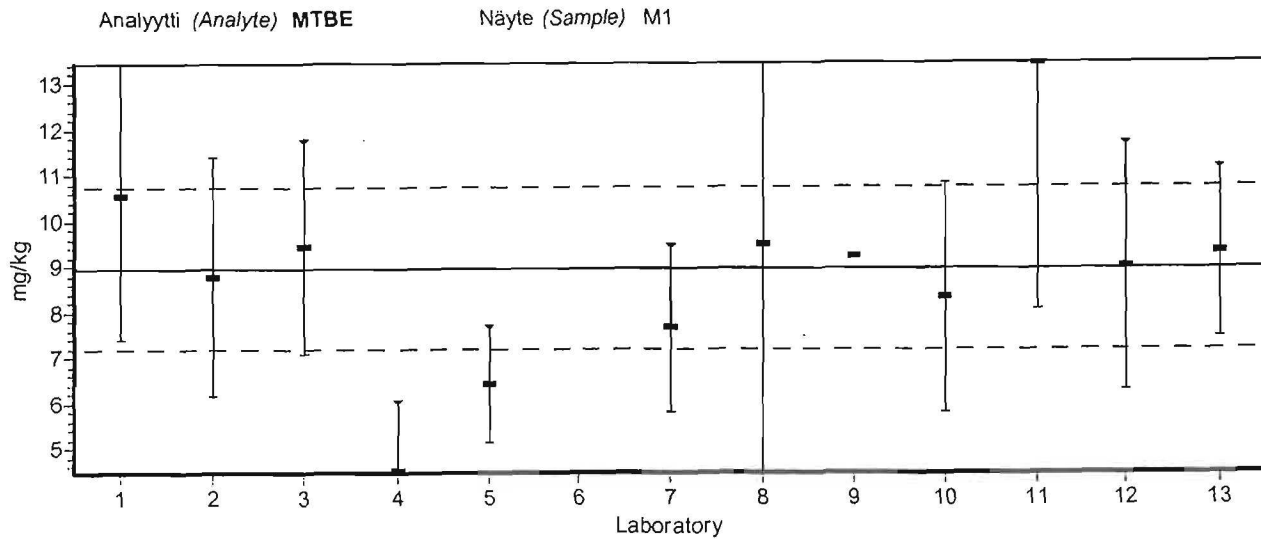
Näyte (Sample) S1



Analyytti (Analyte) m/p-Xylene

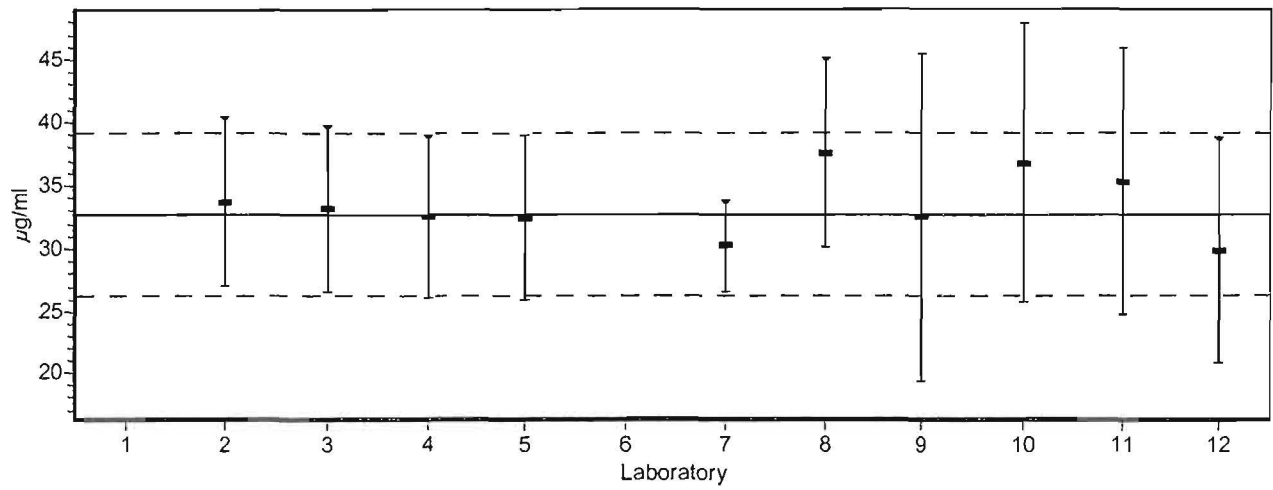
Näyte (Sample) S2





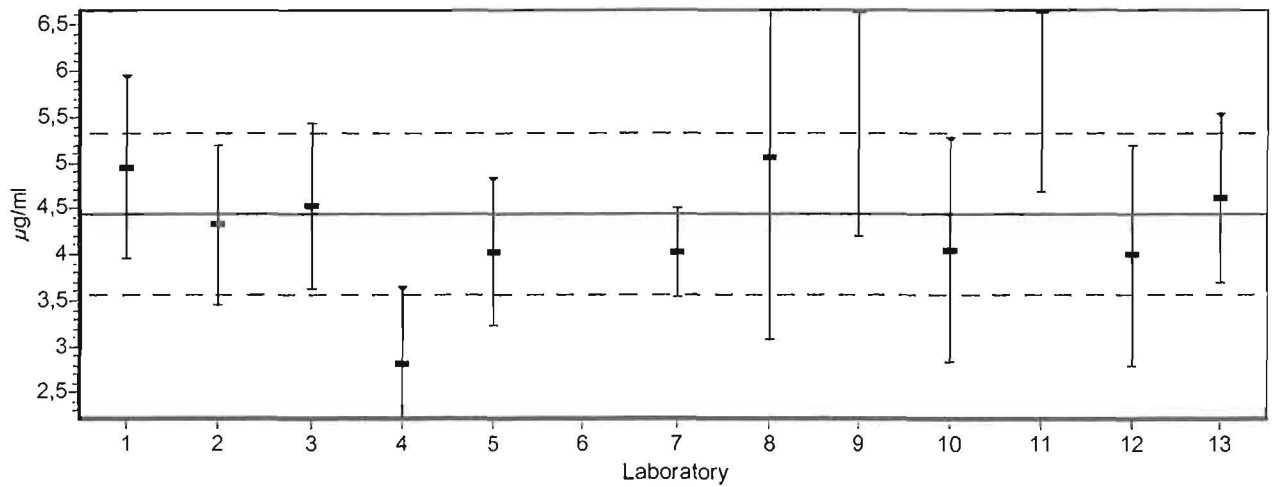
Analyytti (Analyte) MTBE

Näyte (Sample) S1



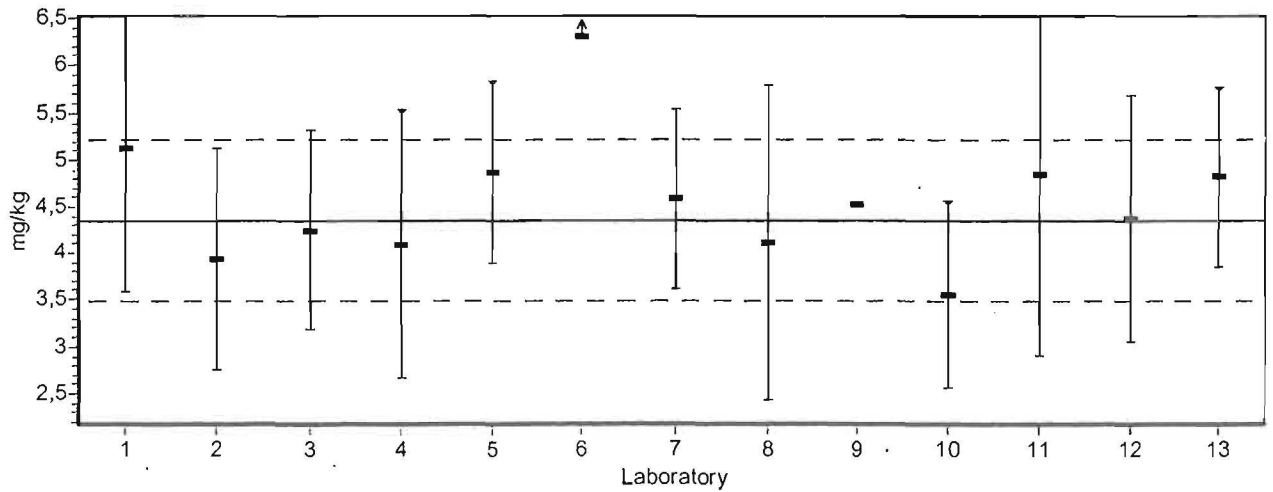
Analyytti (Analyte) MTBE

Näyte (Sample) S2



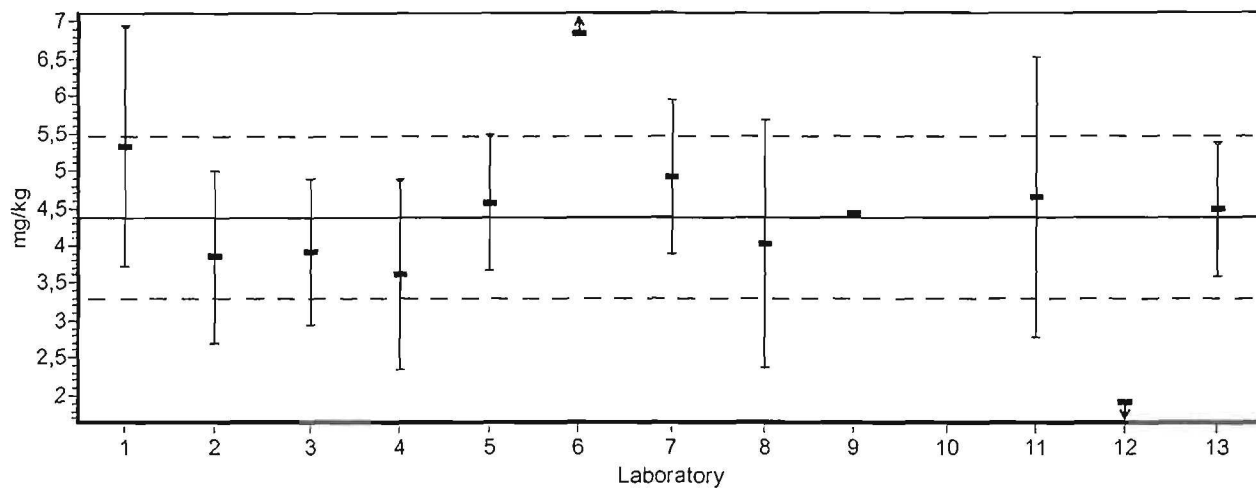
Analyytti (Analyte) o-Xylene

Näyte (Sample) M1



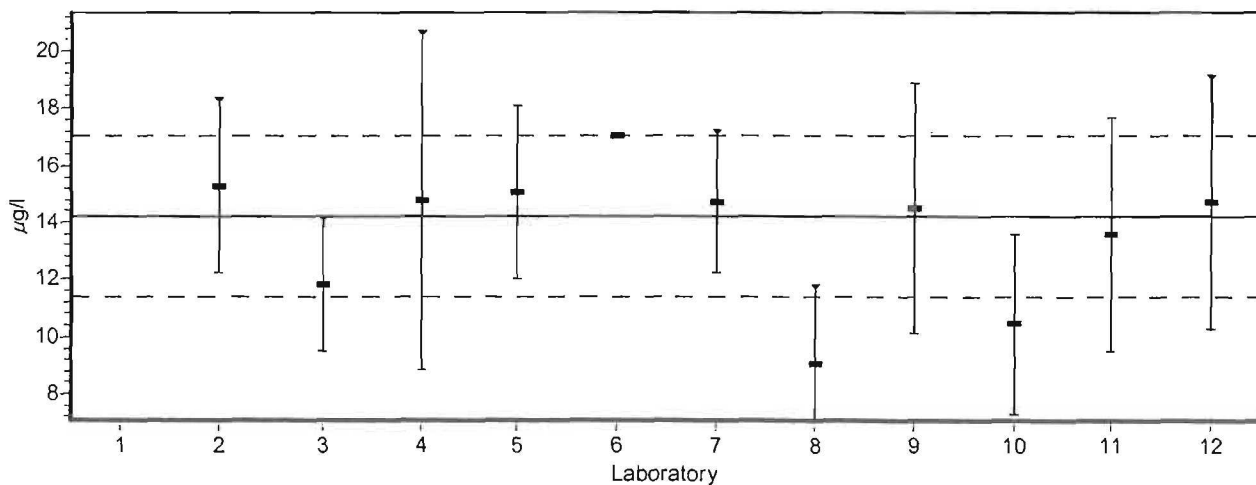
Analyytti (Analyte) o-Xylene

Näyte (Sample) M2



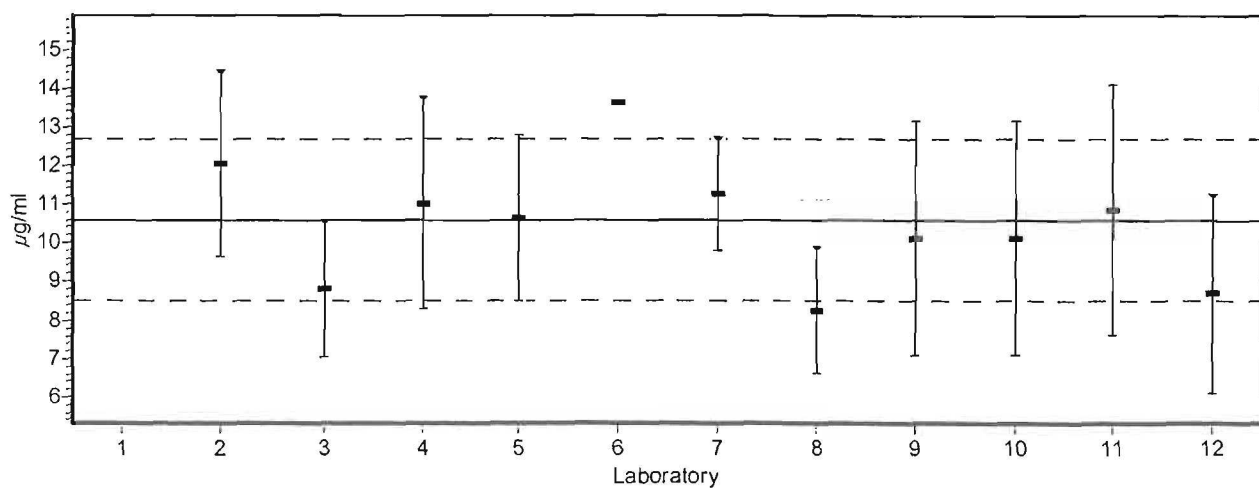
Analyytti (Analyte) o-Xylene

Näyte (Sample) P1



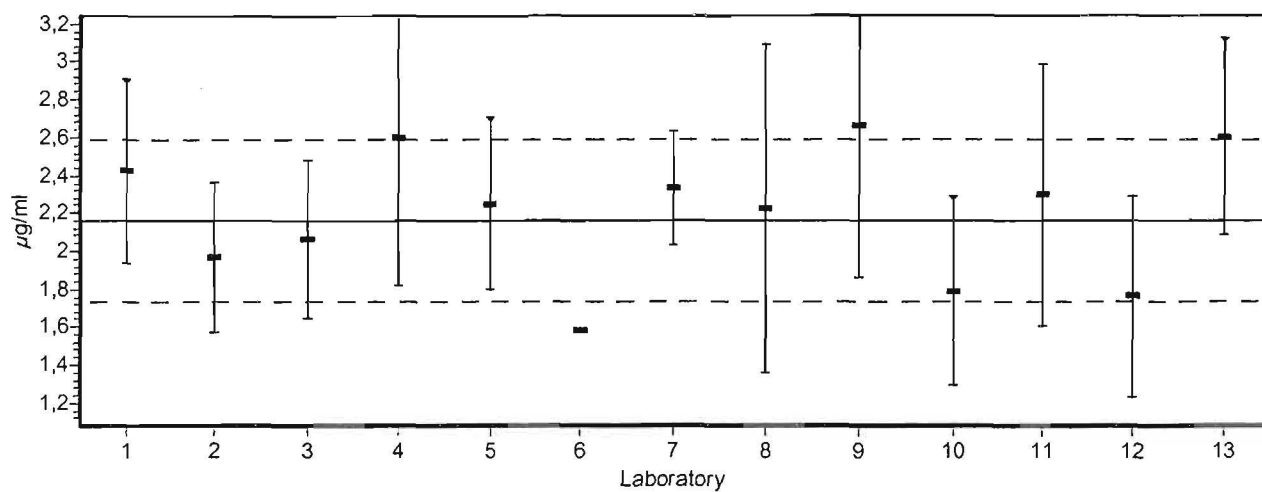
Analyytti (Analyte) o-Xylene

Näyte (Sample) S1



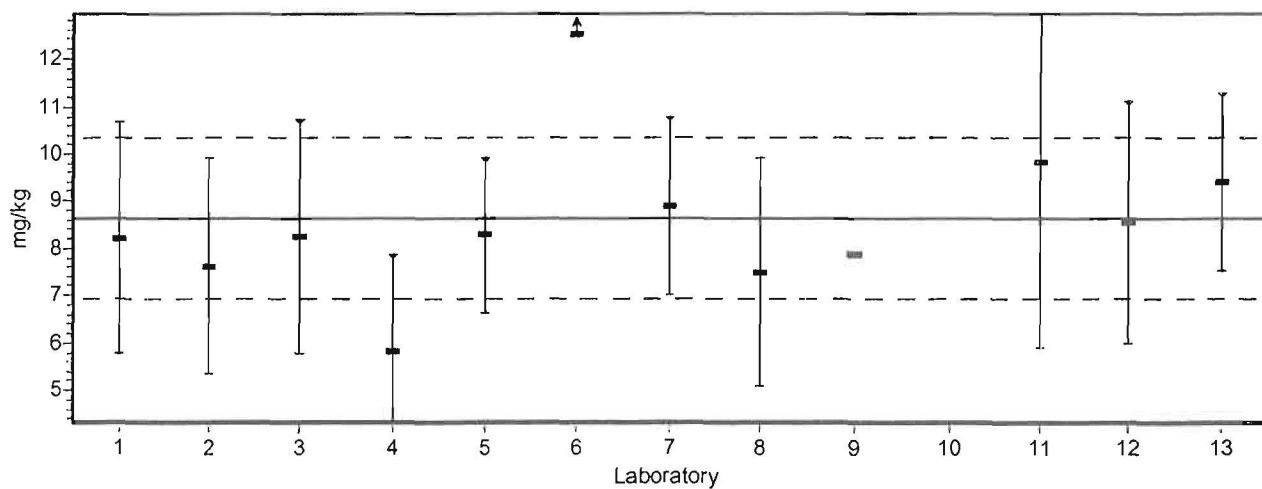
Analyytti (Analyte) o-Xylene

Näyte (Sample) S2



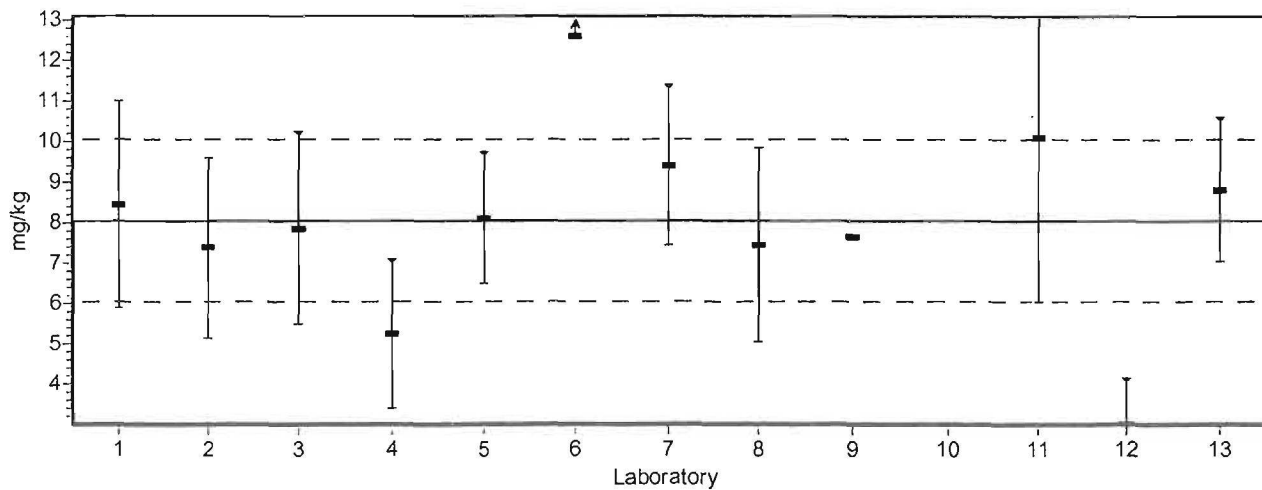
Analyytti (Analyte) Styrene

Näyte (Sample) M1



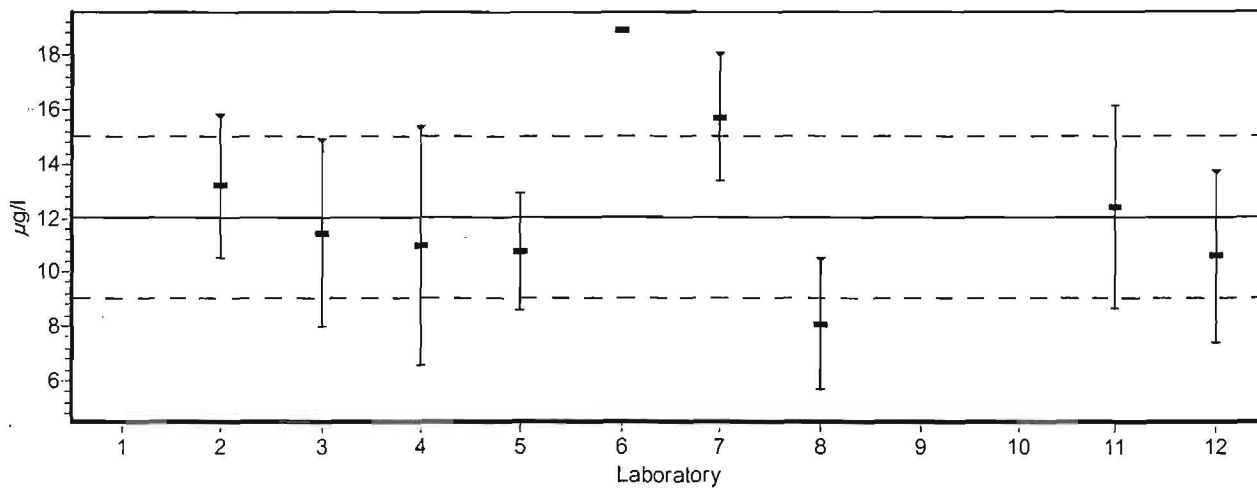
Analyytti (Analyte) Styrene

Näyte (Sample) M2



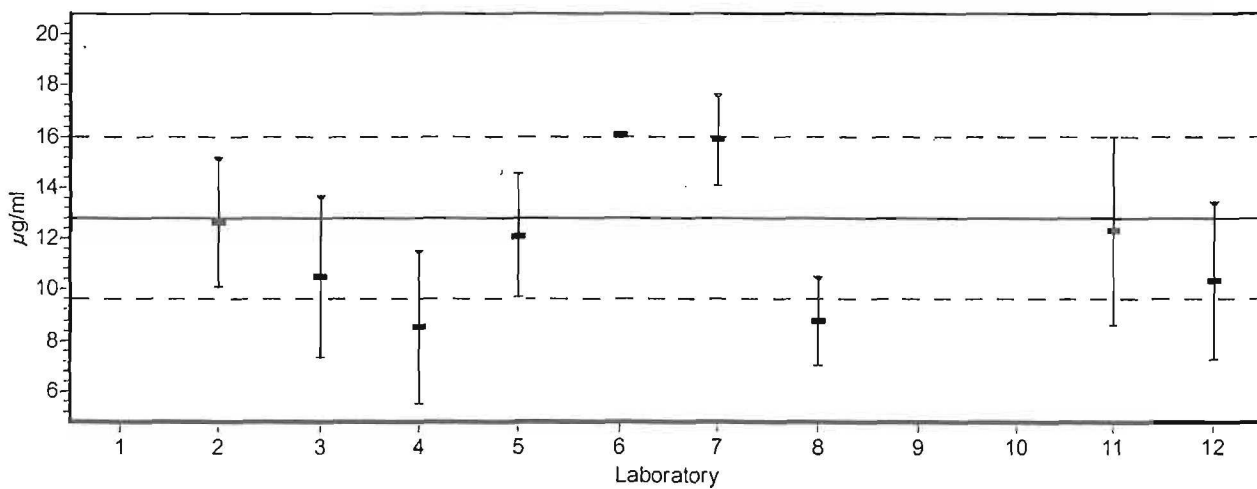
Analyytti (Analyte) Styrene

Näyte (Sample) P1



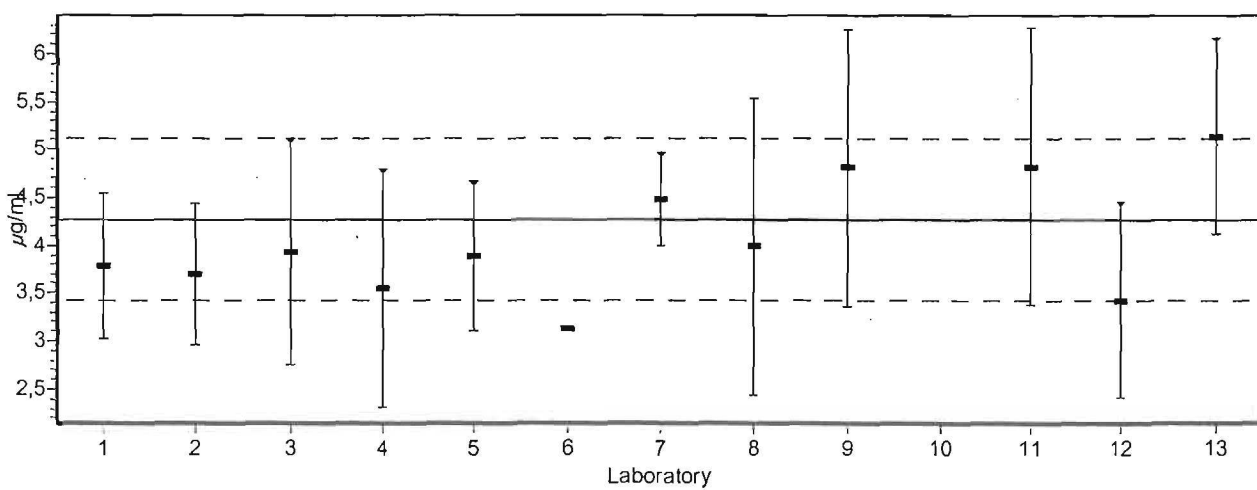
Analyytti (Analyte) Styrene

Näyte (Sample) S1



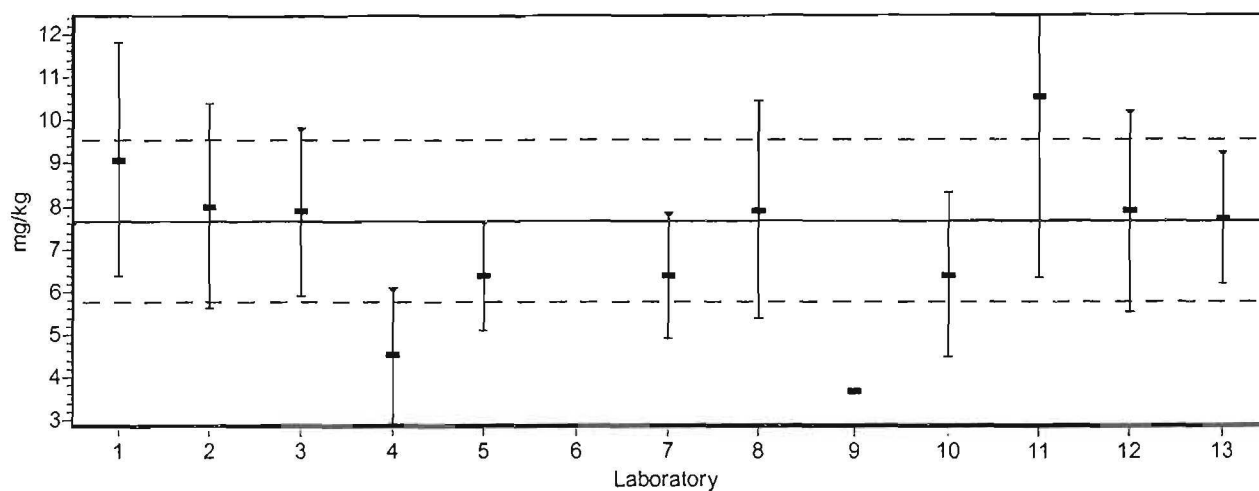
Analyytti (Analyte) Styrene

Näyte (Sample) S2



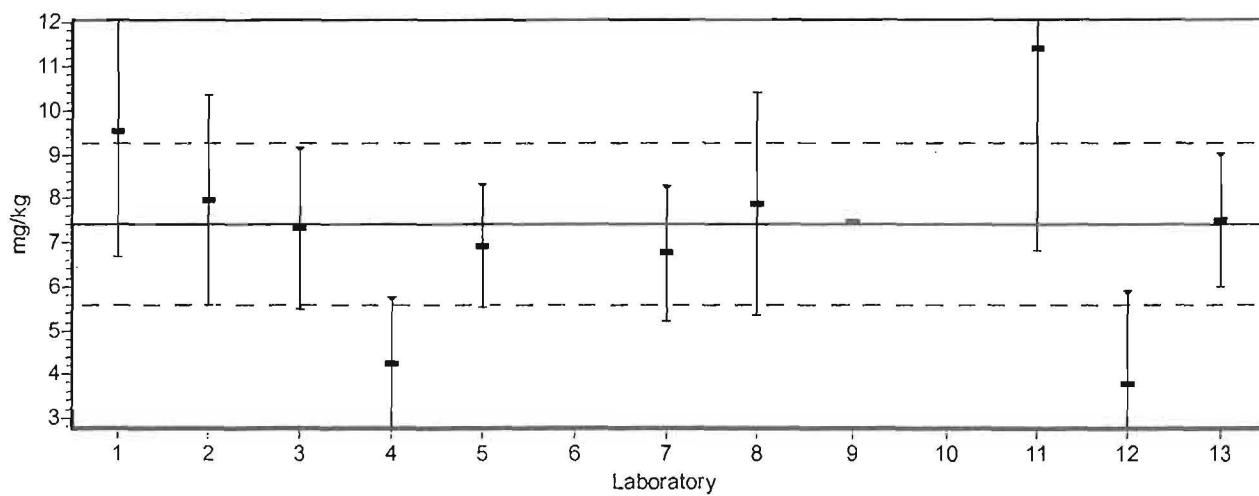
Analyytti (Analyte) TAME

Näyte (Sample) M1



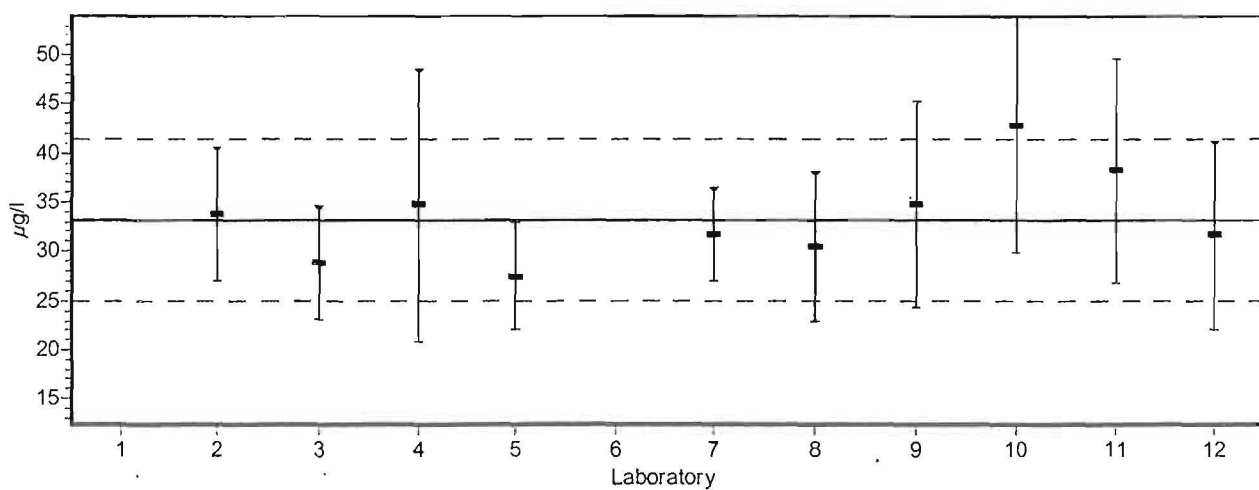
Analyytti (Analyte) TAME

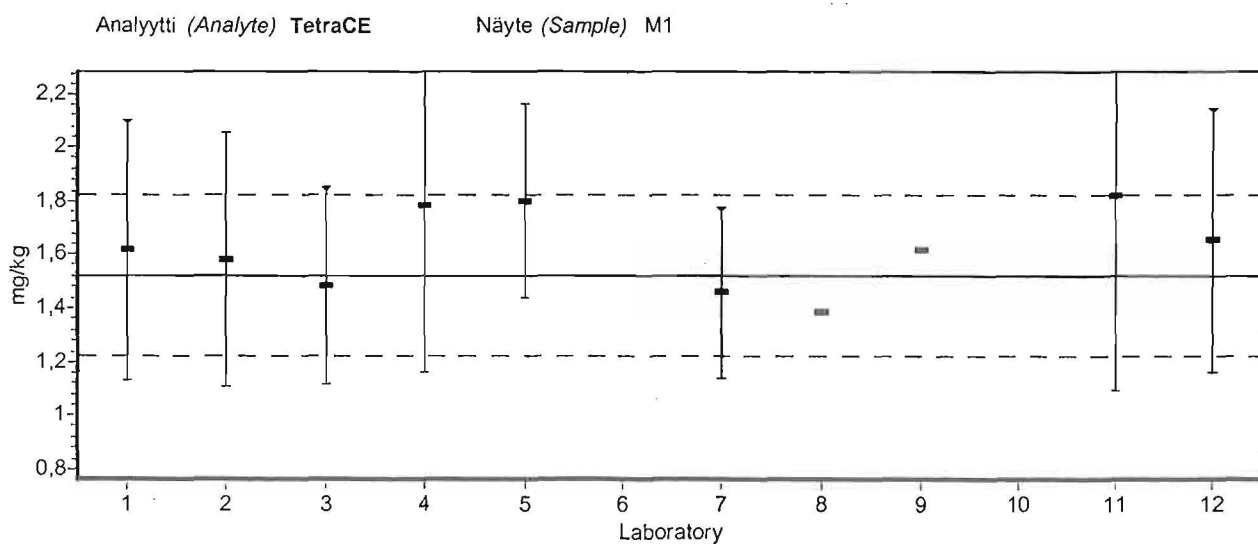
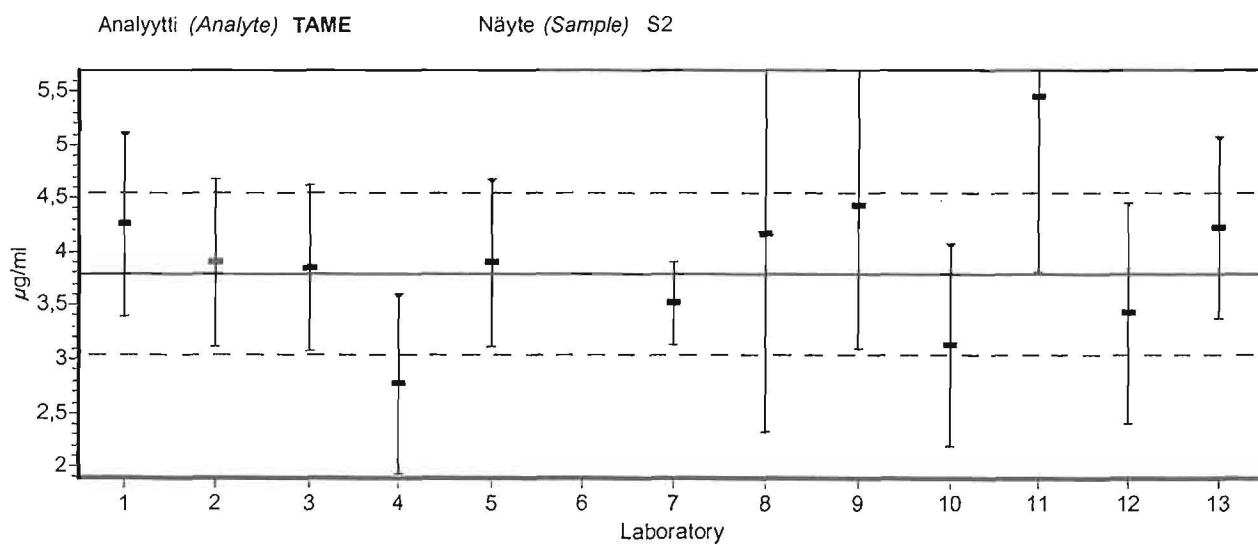
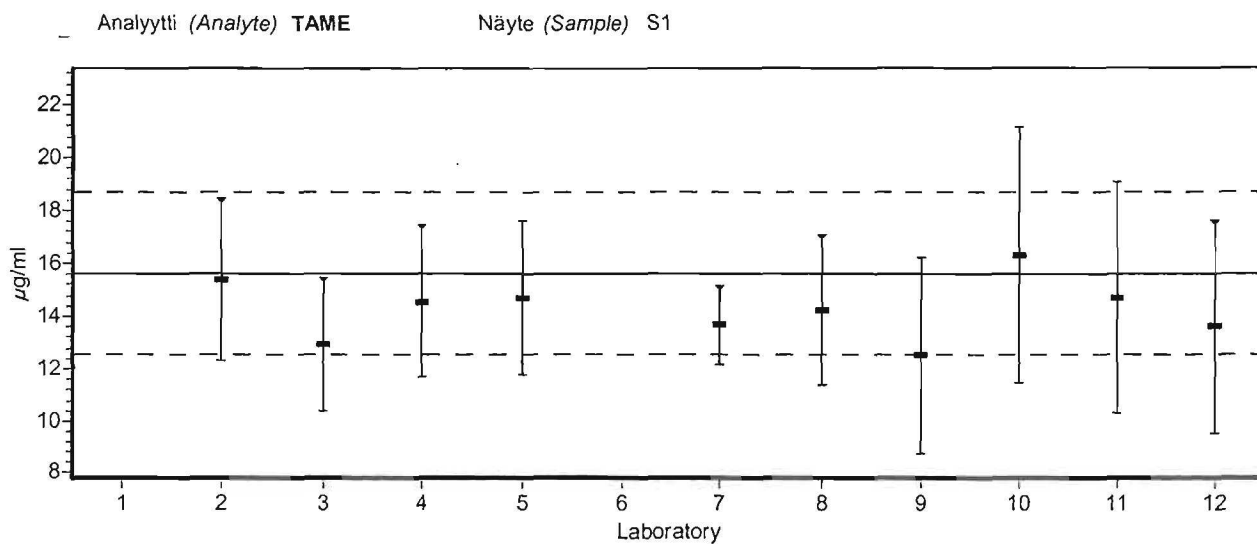
Näyte (Sample) M2



Analyytti (Analyte) TAME

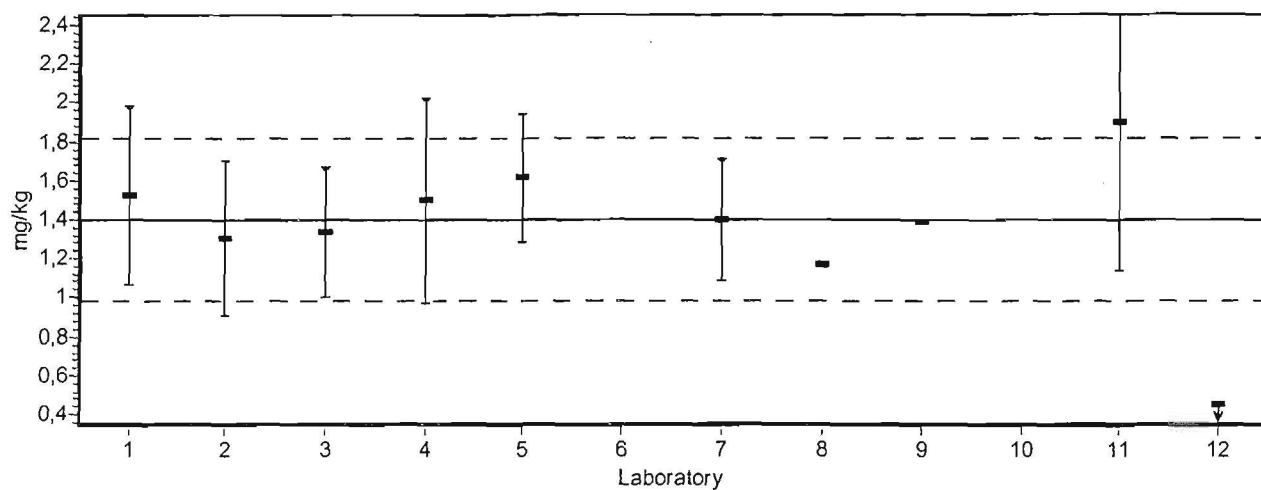
Näyte (Sample) P1





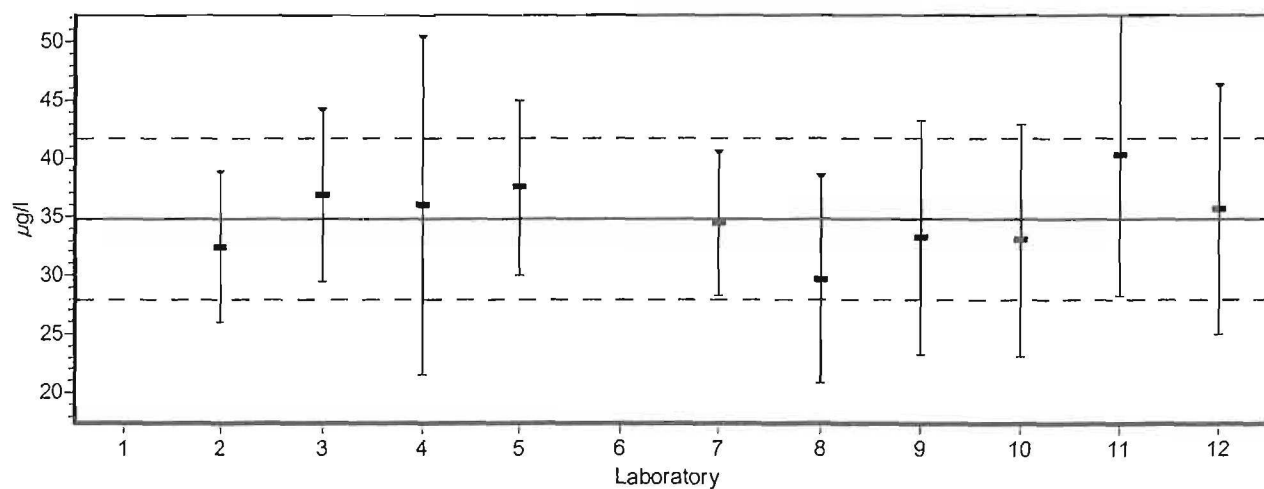
Analyytti (Analyte) TetraCE

Näyte (Sample) M2



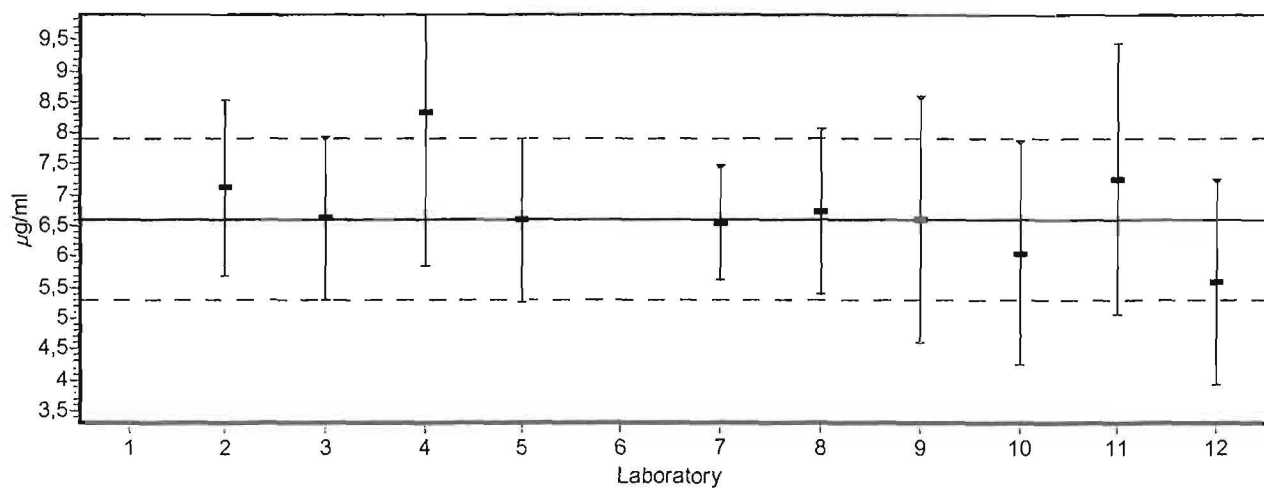
Analyytti (Analyte) TetraCE

Näyte (Sample) P1



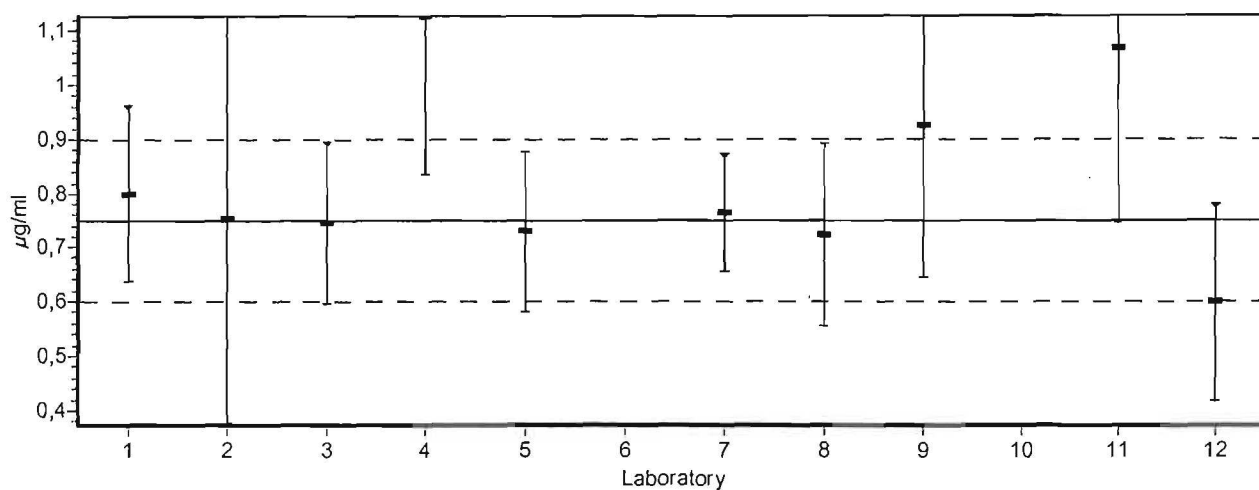
Analyytti (Analyte) TetraCE

Näyte (Sample) S1



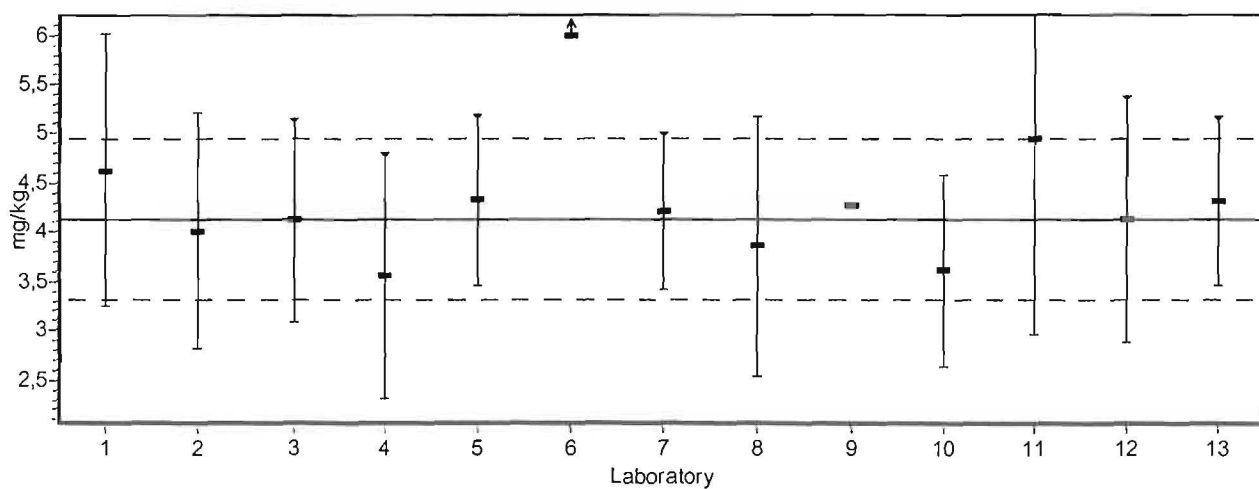
Analyytti (Analyte) TetraCE

Näyte (Sample) S2



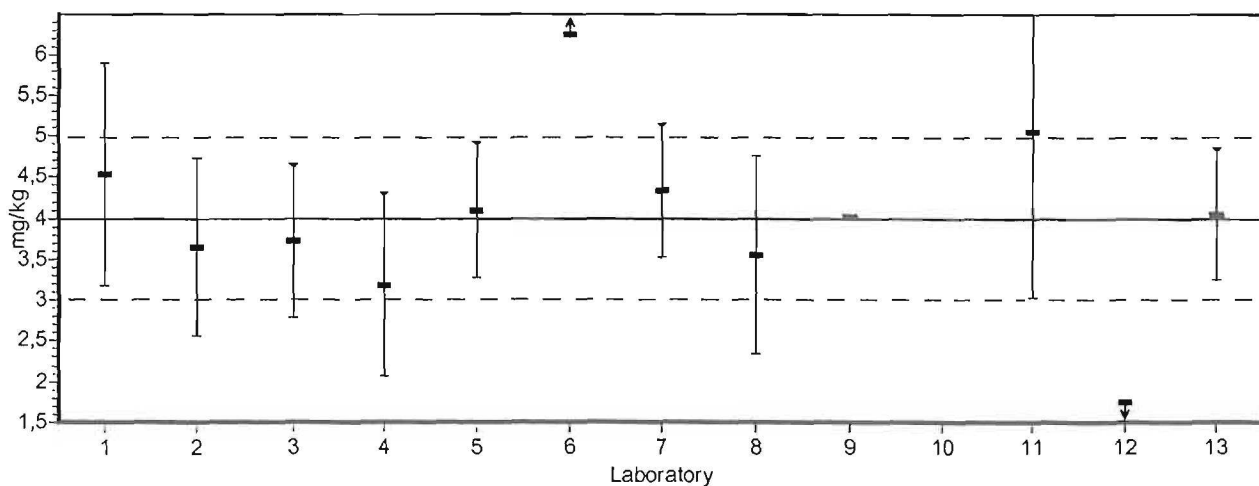
Analyytti (Analyte) Toluene

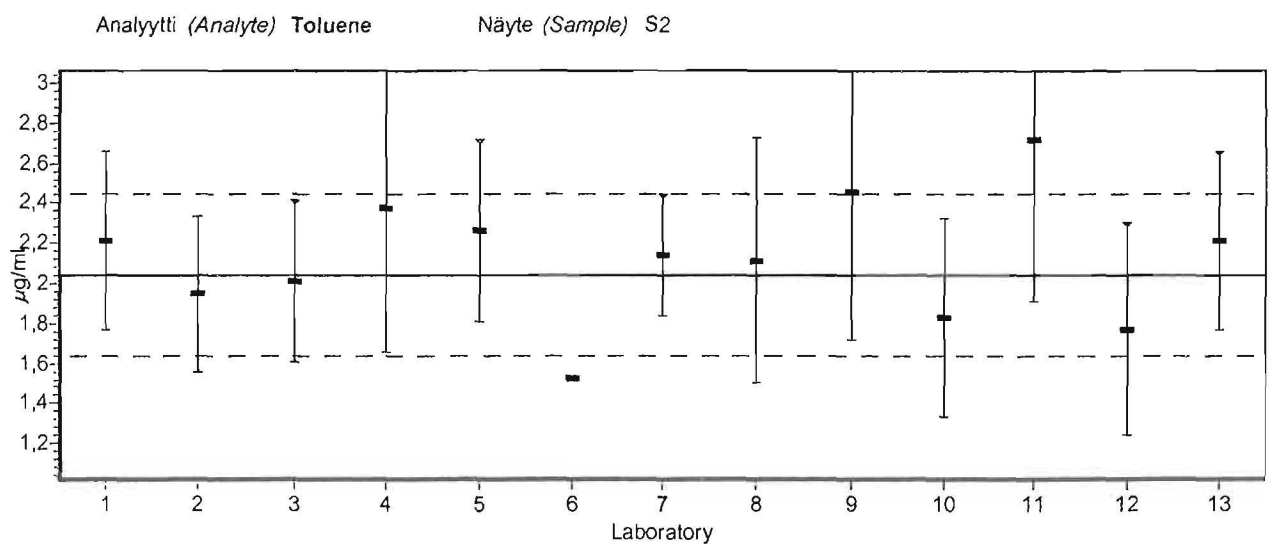
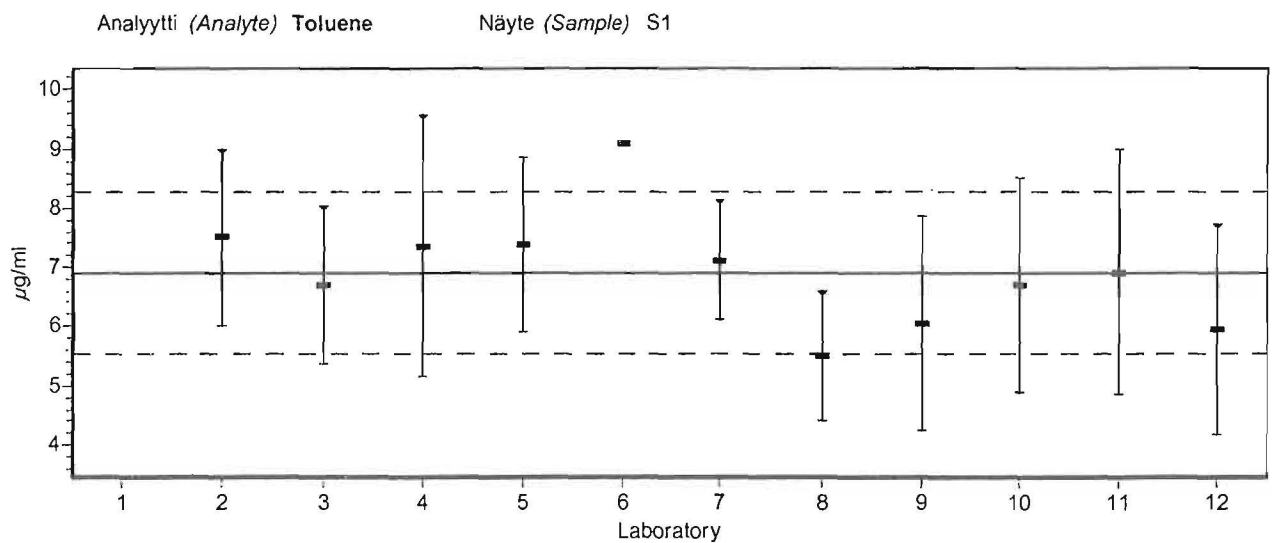
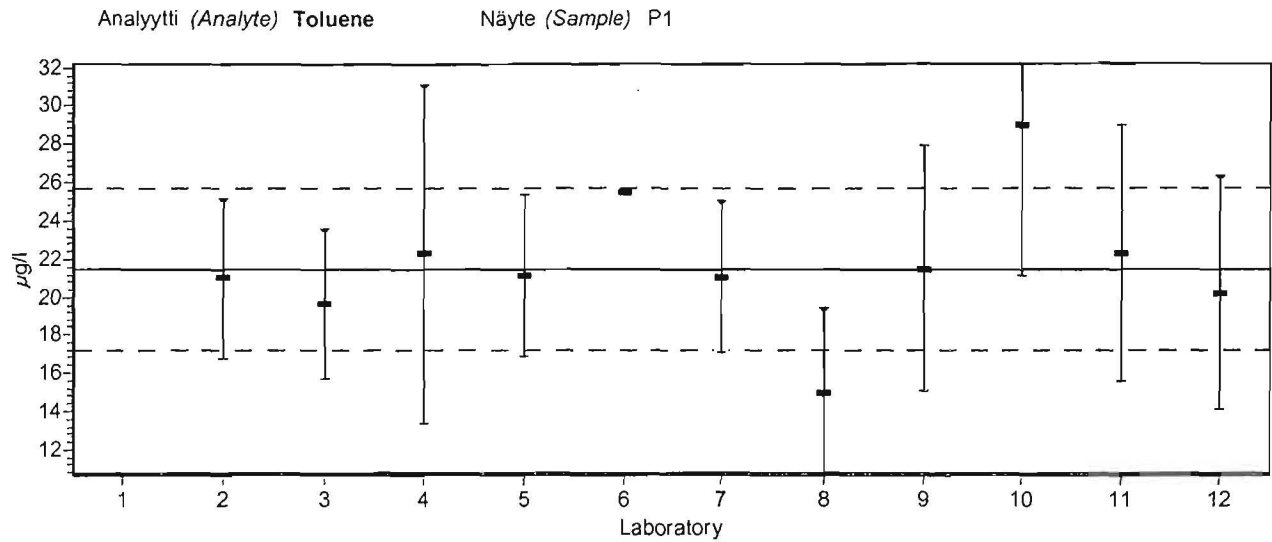
Näyte (Sample) M1



Analyytti (Analyte) Toluene

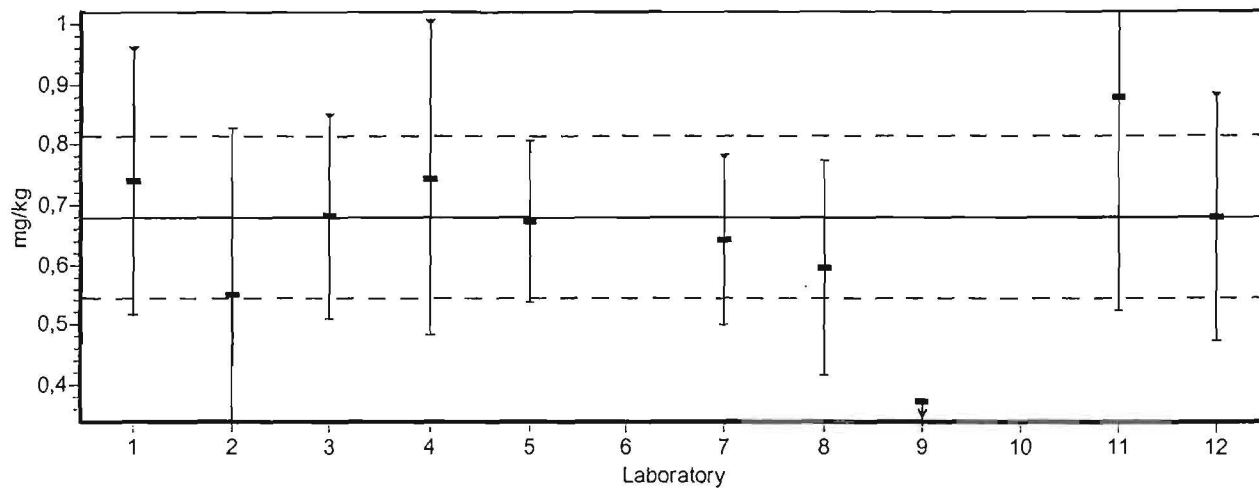
Näyte (Sample) M2





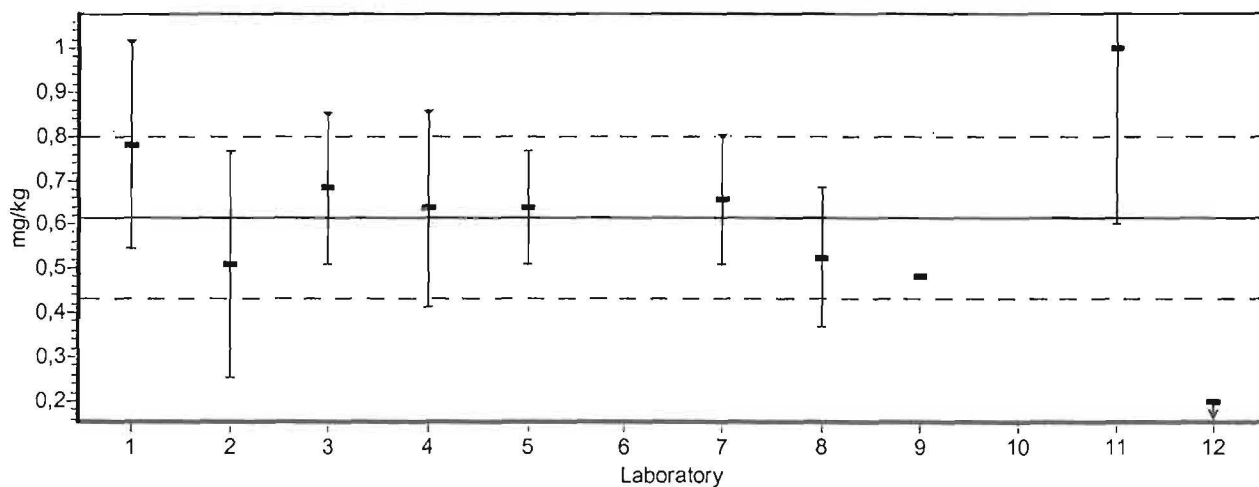
Analyytti (Analyte) TriCE

Näyte (Sample) M1



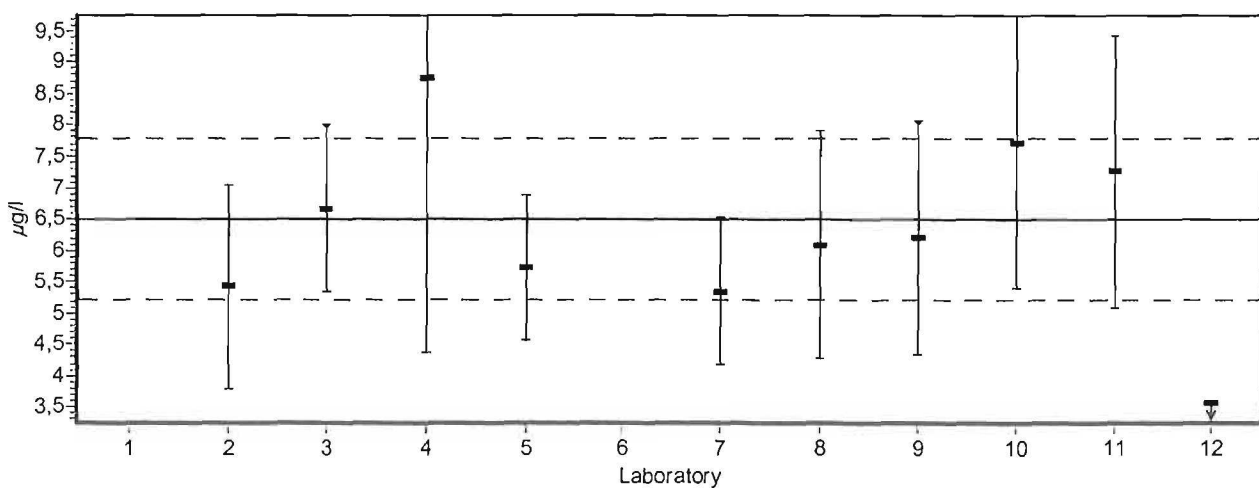
Analyytti (Analyte) TriCE

Näyte (Sample) M2



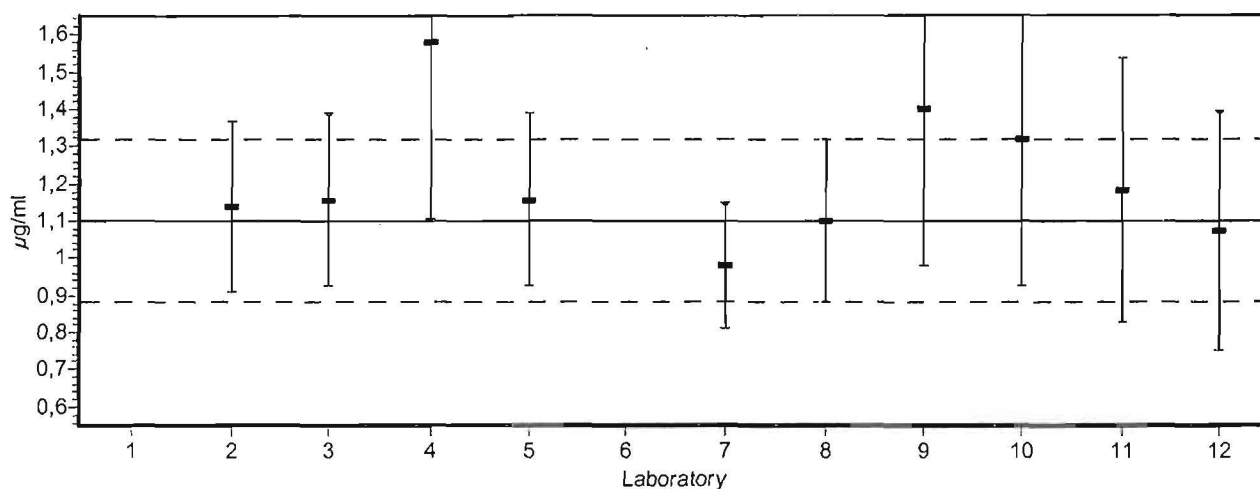
Analyytti (Analyte) TriCE

Näyte (Sample) P1



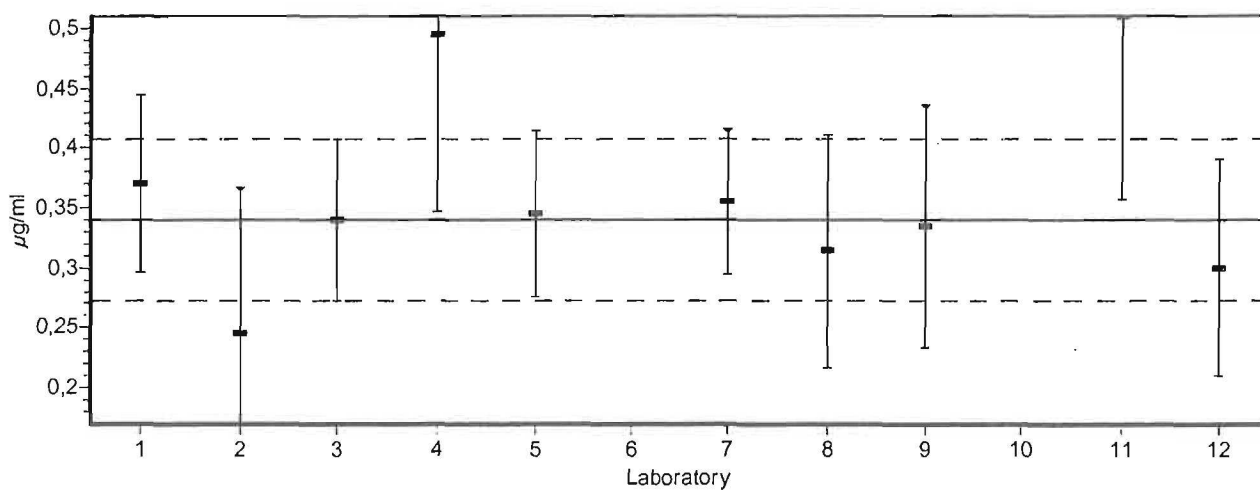
Analyytti (Analyte) TriCE

Näyte (Sample) S1



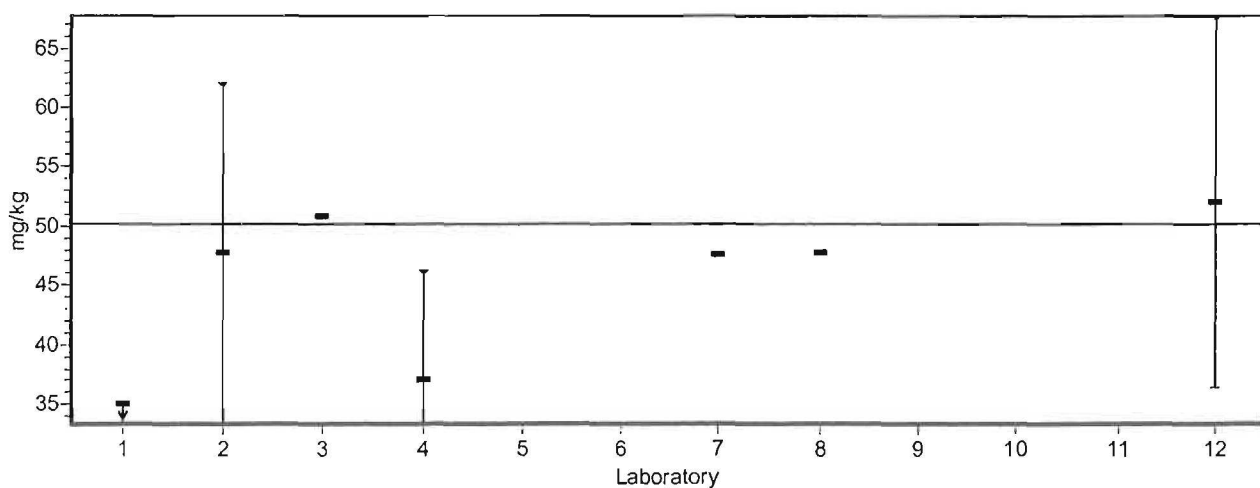
Analyytti (Analyte) TriCE

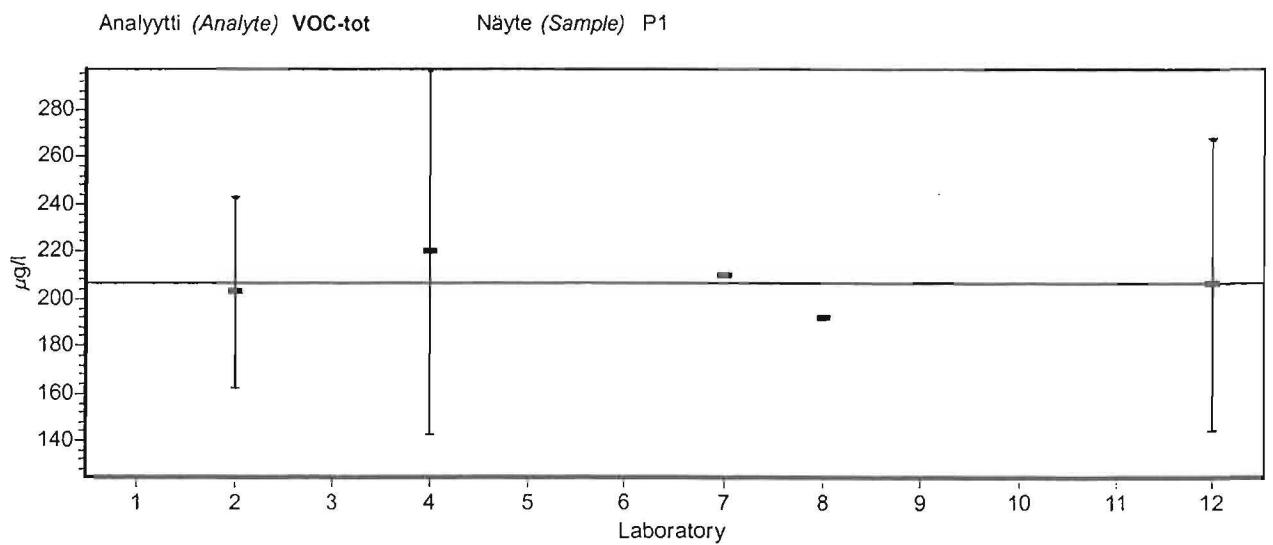
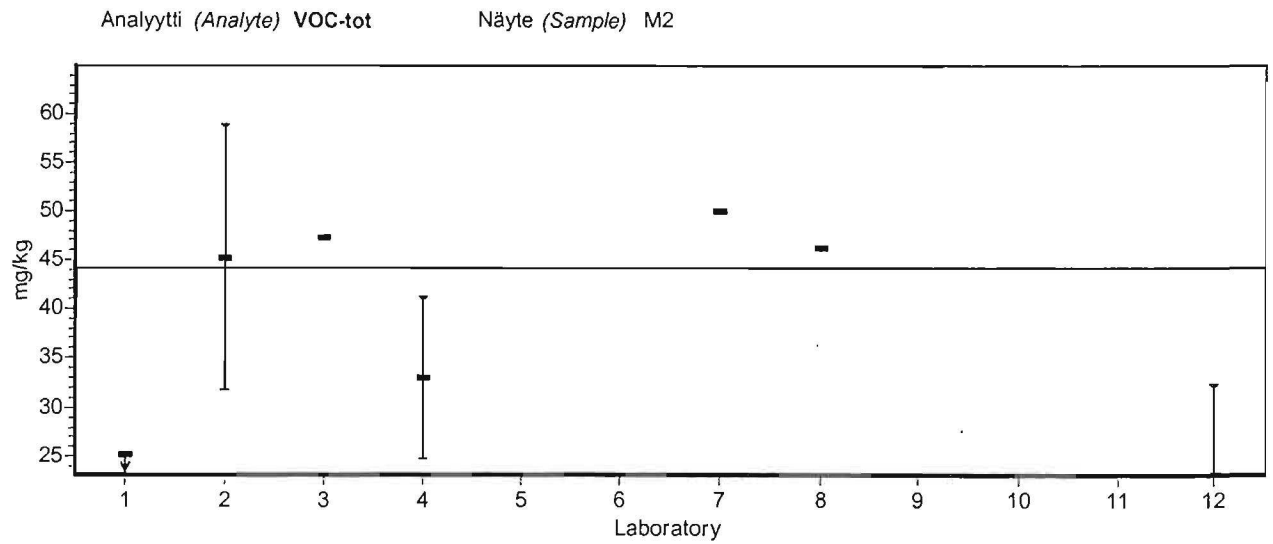
Näyte (Sample) S2



Analyytti (Analyte) VOC-tot

Näyte (Sample) M1





LIITE 10. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ*Appendix 10. Terms in the result tables***Laboratoriokohtaiset taulukot ja yhteenvetotaulukko:**

Analyte	Analyytti (esim. TetraCE)
Unit	Yksikkö (mg/kg, µg/l tai µg/ml)
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvon laskeminen $z \text{ arvo} = (x_i - X)/s$, missä x_i = yksittäisen laboratorion tulos X = vertailuarvo (<i>the assigned value</i>) s = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (s_{target}).
Outl test OK	Yes – tulos ei ole harha-arvo, tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo. Hampel-testi perustuu mediaanin (x_{med}) ja yksittäisen (x_i) tuloksen erotuksen itseisarvoon. Testissä lasketaan ensin erotukset $d_i = x_{\text{med}} - x_i$ ja sen jälkeen erotusten d_i mediaani MAD (median absolute deviation). Tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06 \text{ MAD}$ (95 % merkitsevyystasolla).
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyystaso).
Lab's result	Osallistujan raporttoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
R-mean	Robusti-keskiarvo
RSD	Robusti-keskihajonta
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Esim.. < DL
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista:A - tyydyttävä ($-2 = z = 2$)p - arveluttava ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos $> X$ n - kyseenalainen ($-3 = z < -2$), negatiivinen virhe, tulos $< X$ P- kyseenalainen ($z > 3$), positiivinen virhe, tulos $>> X$ N- kyseenalainen ($z < -3$), negatiivinen virhe, tulos $<< X$ X = vertailuarvo)**Robusti-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi:**

Robusti-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäiset robusti-keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* x^* = tulosten x_i mediaani $(i = 1, 2, \dots, p)$ $s^* = 1,483 A \text{ mediaani erotuksista } *x_i - x^*$ $(i = 1, 2, \dots, p)$ Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen käyttäen keskihajonnan s^* sijasta arvoa $\phi = 1,5s^*$:

Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi \\ x_i, & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uudet keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Keskiarvoa ja –keskihajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu keskiarvossa ja –keskihajonnassa.

LIITE 11. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 11. Results of the interlaboratory comparison test

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Laboratory 1																						
Benzene	mg/kg	M1							1,310	yes	3,91	20	4,42	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							1,240	yes	3,67	25	4,24	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12	
	µg/ml	S2							0,876	yes	1,94	20	2,11	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13	
Et.benzene	mg/kg	M1							1,770	yes	8,13	20	9,56	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							1,610	yes	7,84	25	9,42	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12	
	µg/ml	S2							1,360	yes	4,03	20	4,58	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13	
m/p-Xylene	mg/kg	M1							1,420	yes	2,37	20	2,71	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							1,580	yes	2,25	25	2,69	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12	
	µg/ml	S2							0,932	yes	1,18	20	1,29	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13	
MTBE	mg/kg	M1							1,790	yes	8,97	20	10,6	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12	
	mg/kg	M2							2,450	yes	8,66	25	11,3	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11	
	µg/ml	S2							1,160	yes	4,44	20	4,96	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12	
o-Xylene	mg/kg	M1							1,780	yes	4,35	20	5,12	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							1,750	yes	4,38	25	5,34	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12	
	µg/ml	S2							1,230	yes	2,16	20	2,42	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13	
Styrene	mg/kg	M1							-0,475	yes	8,63	20	8,22	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12	
	mg/kg	M2							0,390	yes	8,06	25	8,45	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12	
	µg/ml	S2							-1,140	yes	4,27	20	3,79	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12	
TAME	mg/kg	M1							1,500	yes	7,65	25	9,08	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12	
	mg/kg	M2							2,300	yes	7,42	25	9,55	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11	
	µg/ml	S2							1,210	yes	3,79	20	4,25	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12	
TetraCE	mg/kg	M1							0,625	yes	1,52	20	1,62	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10	
	mg/kg	M2							0,607	yes	1,4	30	1,53	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10	
	µg/ml	S2							0,667	yes	0,75	20	0,8	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10	
Toluene	mg/kg	M1							1,210	yes	4,13	20	4,63	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							1,090	yes	3,99	25	4,53	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12	
	µg/ml	S2							0,858	yes	2,04	20	2,21	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13	
TriCE	mg/kg	M1							0,882	yes	0,68	20	0,74	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10	
	mg/kg	M2							1,800	yes	0,616	30	0,782	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10	
	µg/ml	S2							0,882	yes	0,34	20	0,37	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10	
VOC-tot	mg/kg	M1								H	50,1			1,21	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
	mg/kg	M2								H	44,1			1,22	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
Laboratory 2																						
Benzene	mg/kg	M1							0,352	yes	3,91	20	4,05	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							-0,054	yes	3,67	25	3,65	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12	
	µg/l	P1							0,093	yes	7,71	20	7,78	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11	
	µg/ml	S1							1,290	yes	7	20	7,91	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11	
	µg/ml	S2							0,284	yes	1,94	20	2	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13	
Et.benzene	mg/kg	M1							-0,812	yes	8,13	20	7,47	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							-0,985	yes	7,84	25	6,88	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12	
	µg/l	P1							1,310	yes	6,52	20	7,38	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11	
	µg/ml	S1							1,540	yes	5,4	20	6,23	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11	
	µg/ml	S2							-0,893	yes	4,03	20	3,67	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13	
m/p-Xylene	mg/kg	M1							-0,570	yes	2,37	20	2,23	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							-0,693	yes	2,25	25	2,06	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12	
	µg/l	P1							0,672	yes	18,8	25	20,3	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11	
	µg/ml	S1							1,850	yes	5,2	20	6,16	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11	
	µg/ml	S2							-1,020	yes	1,18	20	1,06	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13	
MTBE	mg/kg	M1							-0,195	yes	8,97	20	8,79	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12	
	mg/kg	M2							0,215	yes	8,66	25	8,89	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11	
	µg/l	P1							-0,155	yes	68,4	20	67,3	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10	
	µg/ml	S1							0,321	yes	32,7	20	33,8	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10	
	µg/ml	S2							-0,270	yes	4,44	20	4,32	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12	
o-Xylene	mg/kg	M1							-0,925	yes	4,35	20	3,95	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13	
	mg/kg	M2							-0,959	yes	4,38	25	3,85	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12	
	µg/l	P1							0,767	yes	14,2	20	15,3	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11	
	µg/ml	S1							1,370	yes	10,6	20	12,1	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11	
	µg/ml	S2							-0,880	yes	2,16	20	1,97	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13	
Styrene	mg/kg	M1							-1,180	yes	8,63	20	7,61	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12	
	mg/kg	M2							-0,667	yes	8,06	25	7,39	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12	
	µg/l	P1							0,787	yes	12	25	13,2	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9	
	µg/ml	S1							-0,094	yes	12,8	25	12,6	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Out test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
	µg/ml	S2								-1,330	yes	4,27	20	3,7	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
Laboratory 2																						
TAME	mg/kg	M1								0,361	yes	7,65	25	8	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2								0,606	yes	7,42	25	7,98	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1								0,166	yes	33,2	25	33,8	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1								-0,160	yes	15,6	20	15,4	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2								0,277	yes	3,79	20	3,9	3,92	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1								0,378	yes	1,52	20	1,58	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2								-0,440	yes	1,4	30	1,31	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1								-0,677	yes	34,8	20	32,4	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1								0,788	yes	6,6	20	7,12	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2								0,067	yes	0,75	20	0,755	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1								-0,272	yes	4,13	20	4,02	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2								-0,692	yes	3,99	25	3,65	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1								-0,221	yes	21,4	20	21	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1								0,870	yes	6,9	20	7,5	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2								-0,466	yes	2,04	20	1,94	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1								-1,880	yes	0,68	20	0,552	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2								-1,150	yes	0,616	30	0,51	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1								-1,650	yes	6,5	20	5,43	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1								0,364	yes	1,1	20	1,14	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2								-2,790	yes	0,34	20	0,245	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10
VOC-tot	mg/kg	M1									yes	50,1		47,7	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
	mg/kg	M2									yes	44,1		45,3	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
	µg/l	P1									yes	206		203	206	206	10,2	4,9	5	0	0	5
Laboratory 3																						
Benzene	mg/kg	M1								0,339	yes	3,91	20	4,04	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2								-0,158	yes	3,67	25	3,6	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1								0,400	yes	7,71	20	8,01	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1								1,280	yes	7	20	7,89	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2								0,077	yes	1,94	20	1,96	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1								0,009	yes	8,13	20	8,14	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2								-0,492	yes	7,84	25	7,36	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1								-1,630	yes	6,52	20	5,46	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1								-1,610	yes	5,4	20	4,53	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2								-0,298	yes	4,03	20	3,91	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1								-0,675	yes	2,37	20	2,21	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2								0,347	yes	2,25	25	2,35	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1								-1,170	yes	18,8	25	16	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1								0,401	yes	5,2	20	5,41	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2								-1,060	yes	1,18	20	1,06	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1								0,541	yes	8,97	20	9,46	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2								0,379	yes	8,66	25	9,07	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1								0,017	yes	68,4	20	68,5	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1								0,137	yes	32,7	20	33,1	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2								0,191	yes	4,44	20	4,53	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1								-0,224	yes	4,35	20	4,25	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2								-0,854	yes	4,38	25	3,91	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1								-1,670	yes	14,2	20	11,8	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1								-1,690	yes	10,6	20	8,81	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2								-0,440	yes	2,16	20	2,06	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1								-0,423	yes	8,63	20	8,27	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2								-0,174	yes	8,06	25	7,89	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1								-0,376	yes	12	25	11,5	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1								-1,440	yes	12,8	25	10,5	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2								-0,785	yes	4,27	20	3,94	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1								0,227	yes	7,65	25	7,87	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2								-0,111	yes	7,42	25	7,32	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1								-1,040	yes	33,2	25	28,8	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1								-1,730	yes	15,6	20	12,9	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2								0,132	yes	3,79	20	3,84	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1								-0,247	yes	1,52	20	1,48	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2								-0,310	yes	1,4	30	1,33	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1								0,585	yes	34,8	20	36,8	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1								0,040	yes	6,6	20	6,63	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2								-0,067	yes	0,75	20	0,745	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1								-0,024	yes	4,13	20	4,12	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2								-0,546	yes	3,99	25	3,72	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl. test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
	µg/l	P1						-0,844	yes	21,4	20	19,6	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
Laboratory 3																				
Toluene	µg/ml	S1						-0,304	yes	6,9	20	6,69	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-0,147	yes	2,04	20	2,01	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1						0,037	yes	0,68	20	0,682	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2						0,720	yes	0,616	30	0,682	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1						0,259	yes	6,5	20	6,67	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1						0,509	yes	1,1	20	1,16	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2						0,000	yes	0,34	20	0,34	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10
VOC-tot	mg/kg	M1							yes	50,1		50,76	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
	mg/kg	M2							yes	44,1		47,27	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
Laboratory 4																				
Benzene	mg/kg	M1						-2,280	yes	3,91	20	3,02	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-2,350	yes	3,67	25	2,59	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1						0,706	yes	7,71	20	8,25	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						2,740	yes	7	20	8,92	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-0,129	yes	1,94	20	1,92	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1						-1,350	yes	8,13	20	7,03	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-1,600	yes	7,84	25	6,28	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1						1,120	yes	6,52	20	7,25	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,509	yes	5,4	20	5,68	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,190	yes	4,03	20	4,51	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1						-1,230	yes	2,37	20	2,08	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-1,460	yes	2,25	25	1,84	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1						2,990	yes	18,8	25	25,8	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						3,470	yes	5,2	20	7	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,440	yes	1,18	20	1,35	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1						-4,970	H	8,97	20	4,51	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2						-3,830	yes	8,66	25	4,52	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1						-1,150	yes	68,4	20	60,5	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,064	yes	32,7	20	32,5	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-3,660	yes	4,44	20	2,81	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1						-0,592	yes	4,35	20	4,09	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-1,380	yes	4,38	25	3,62	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,380	yes	14,2	20	14,8	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,410	yes	10,6	20	11	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						2,010	yes	2,16	20	2,59	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1						-3,270	yes	8,63	20	5,81	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2						-2,760	yes	8,06	25	5,28	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,691	yes	12	25	11	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1						-2,660	yes	12,8	25	8,54	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2						-1,670	yes	4,27	20	3,55	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1						-3,280	yes	7,65	25	4,51	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2						-3,390	yes	7,42	25	4,27	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1						0,384	yes	33,2	25	34,8	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,683	yes	15,6	20	14,5	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-2,690	yes	3,79	20	2,77	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1						1,730	yes	1,52	20	1,78	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2						0,476	yes	1,4	30	1,5	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1						0,351	yes	34,8	20	36	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						2,640	yes	6,6	20	8,34	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2						5,930	H	0,75	20	1,19	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1						-1,370	yes	4,13	20	3,56	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-1,610	yes	3,99	25	3,18	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,373	yes	21,4	20	22,3	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,645	yes	6,9	20	7,34	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,620	yes	2,04	20	2,37	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1						0,956	yes	0,68	20	0,745	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2						0,233	yes	0,616	30	0,638	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1						3,460	yes	6,5	20	8,75	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1						4,360	yes	1,1	20	1,58	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2						4,560	H	0,34	20	0,495	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10
VOC-tot	mg/kg	M1							H	50,1		37	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
	mg/kg	M2							yes	44,1		33	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
	µg/l	P1							yes	206		220	206	206	10,2	4,9	5	0	0	5

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 5																				
Benzene	mg/kg	M1						-0,635	yes	3,91	20	3,66	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-0,135	yes	3,67	25	3,61	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1						-1,660	yes	7,71	20	6,43	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,121	yes	7	20	6,92	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						0,335	yes	1,94	20	2	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1						1,160	yes	8,13	20	9,07	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,588	yes	7,84	25	8,42	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,457	yes	6,52	20	6,82	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,102	yes	5,4	20	5,34	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-0,459	yes	4,03	20	3,84	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1						0,713	yes	2,37	20	2,54	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,392	yes	2,25	25	2,36	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,171	yes	18,8	25	18,4	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,183	yes	5,2	20	5,29	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,020	yes	1,18	20	1,3	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1						-2,820	yes	8,97	20	6,44	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2						-1,050	yes	8,66	25	7,53	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1						-1,520	yes	68,4	20	58	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,076	yes	32,7	20	32,5	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-0,923	yes	4,44	20	4,03	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1						1,170	yes	4,35	20	4,86	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,364	yes	4,38	25	4,58	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,600	yes	14,2	20	15,1	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,047	yes	10,6	20	10,7	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						0,417	yes	2,16	20	2,25	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1						-0,419	yes	8,63	20	8,27	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2						0,058	yes	8,06	25	8,12	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,836	yes	12	25	10,8	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1						-0,438	yes	12,8	25	12,1	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2						-0,878	yes	4,27	20	3,9	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1						-1,330	yes	7,65	25	6,38	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2						-0,527	yes	7,42	25	6,93	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1						-1,370	yes	33,2	25	27,5	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,609	yes	15,6	20	14,7	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2						0,290	yes	3,79	20	3,9	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1						1,840	yes	1,52	20	1,8	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2						1,020	yes	1,4	30	1,61	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1						0,781	yes	34,8	20	37,5	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,008	yes	6,6	20	6,6	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-0,267	yes	0,75	20	0,73	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1						0,472	yes	4,13	20	4,32	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,223	yes	3,99	25	4,1	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,156	yes	21,4	20	21,1	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,681	yes	6,9	20	7,37	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,100	yes	2,04	20	2,26	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1						-0,092	yes	0,68	20	0,674	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2						0,254	yes	0,616	30	0,64	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1						-1,190	yes	6,5	20	5,73	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1						0,500	yes	1,1	20	1,16	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2						0,147	yes	0,34	20	0,345	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z-value	Out- test OK	Assigned- value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Out- fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 6																					
Benzene	mg/kg	M1							10,400	H	3,91	20	7,96	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2							3,420	yes	3,67	25	5,24	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1							1,400	yes	7,71	20	8,78	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1							3,080	yes	7	20	9,16	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-2,530	yes	1,94	20	1,45	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1							20,500	H	8,13	20	24,8	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2							9,920	H	7,84	25	17,6	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1							3,080	yes	6,52	20	8,53	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1							3,120	yes	5,4	20	7,08	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-2,820	yes	4,03	20	2,9	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1							23,600	H	2,37	20	7,97	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2							12,500	H	2,25	25	5,76	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1							2,360	yes	18,8	25	24,3	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1							3,960	yes	5,2	20	7,26	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-2,540	yes	1,18	20	0,88	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
o-Xylene	mg/kg	M1							20,600	H	4,35	20	13,3	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2							10,900	H	4,38	25	10,3	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1							1,980	yes	14,2	20	17	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1							2,860	yes	10,6	20	13,6	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-2,690	yes	2,16	20	1,58	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1							12,300	H	8,63	20	19,3	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2							7,760	H	8,06	25	15,9	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1							4,540	H	12	25	18,9	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1							2,030	yes	12,8	25	16,1	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2							-2,690	yes	4,27	20	3,12	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
Toluene	mg/kg	M1							15,900	H	4,13	20	10,7	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2							7,010	H	3,99	25	7,49	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1							1,900	yes	21,4	20	25,5	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1							3,160	yes	6,9	20	9,08	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-2,550	yes	2,04	20	1,52	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
Laboratory 7																					
Benzene	mg/kg	M1							-1,990	yes	3,91	20	3,13	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2							-0,371	yes	3,67	25	3,5	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1							-0,705	yes	7,71	20	7,16	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1							0,571	yes	7	20	7,4	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-2,010	yes	1,94	20	1,55	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1							0,025	yes	8,13	20	8,15	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2							0,577	yes	7,84	25	8,4	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1							-0,210	yes	6,52	20	6,39	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1							0,204	yes	5,4	20	5,51	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,273	yes	4,03	20	4,14	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1							0,327	yes	2,37	20	2,45	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2							0,942	yes	2,25	25	2,52	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1							0,363	yes	18,8	25	19,6	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1							-0,308	yes	5,2	20	5,04	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,297	yes	1,18	20	1,21	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1							-1,450	yes	8,97	20	7,67	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2							-0,564	yes	8,66	25	8,05	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1							-2,000	yes	68,4	20	54,7	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1							-0,765	yes	32,7	20	30,2	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2							-0,946	yes	4,44	20	4,02	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1							0,534	yes	4,35	20	4,58	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2							0,968	yes	4,38	25	4,91	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1							0,362	yes	14,2	20	14,7	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1							0,660	yes	10,6	20	11,3	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,787	yes	2,16	20	2,33	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1							0,304	yes	8,63	20	8,89	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2							1,350	yes	8,06	25	9,42	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1							2,430	yes	12	25	15,7	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1							1,910	yes	12,8	25	15,9	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2							0,492	yes	4,27	20	4,48	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1							-1,330	yes	7,65	25	6,38	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2							-0,717	yes	7,42	25	6,75	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1							-0,352	yes	33,2	25	31,7	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1							-1,250	yes	15,6	20	13,6	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2							-0,712	yes	3,79	20	3,52	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1							-0,411	yes	1,52	20	1,46	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 8/2003

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
	mg/kg	M2							0,000	yes	1,4	30	1,4	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
Laboratory 7																					
TetraCE	µg/l	P1							-0,109	yes	34,8	20	34,4	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1							-0,076	yes	6,6	20	6,55	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2							0,200	yes	0,75	20	0,765	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1							0,200	yes	4,13	20	4,21	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2							0,687	yes	3,99	25	4,33	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1							-0,186	yes	21,4	20	21,1	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1							0,319	yes	6,9	20	7,12	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,490	yes	2,04	20	2,14	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1							-0,551	yes	0,68	20	0,642	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2							0,449	yes	0,616	30	0,658	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1							-1,770	yes	6,5	20	5,35	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1							-1,090	yes	1,1	20	0,98	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2							0,441	yes	0,34	20	0,355	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10
VOC-tot	mg/kg	M1								yes	50,1		47,6	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
	mg/kg	M2								yes	44,1		49,9	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
	µg/l	P1								yes	206		210	206	206	10,2	4,9	5	0	0	5
Laboratory 8																					
Benzene	mg/kg	M1							-0,895	yes	3,91	20	3,56	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2							-1,240	yes	3,67	25	3,1	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1							1,520	yes	7,71	20	8,88	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1							2,510	yes	7	20	8,76	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,309	yes	1,94	20	2	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1							-1,130	yes	8,13	20	7,21	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2							-1,010	yes	7,84	25	6,86	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1							-2,260	yes	6,52	20	5,05	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1							-1,290	yes	5,4	20	4,71	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-0,087	yes	4,03	20	4	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1							-0,707	yes	2,37	20	2,2	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2							-0,596	yes	2,25	25	2,08	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1							-2,680	yes	18,8	25	12,5	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1							-1,540	yes	5,2	20	4,4	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2							-0,127	yes	1,18	20	1,17	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1							0,582	yes	8,97	20	9,49	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2							0,806	yes	8,66	25	9,53	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1							0,591	yes	68,4	20	72,4	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1							1,500	yes	32,7	20	37,6	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2							1,390	yes	4,44	20	5,05	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1							-0,540	yes	4,35	20	4,12	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2							-0,626	yes	4,38	25	4,04	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1							-3,600	yes	14,2	20	9,1	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1							-2,210	yes	10,6	20	8,25	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,301	yes	2,16	20	2,23	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1							-1,320	yes	8,63	20	7,5	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2							-0,576	yes	8,06	25	7,48	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1							-2,620	yes	12	25	8,1	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1							-2,530	yes	12,8	25	8,75	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2							-0,656	yes	4,27	20	3,99	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1							0,267	yes	7,65	25	7,91	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2							0,509	yes	7,42	25	7,89	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1							-0,642	yes	33,2	25	30,5	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1							-0,897	yes	15,6	20	14,2	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2							0,976	yes	3,79	20	4,16	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1							-0,882	yes	1,52	20	1,39	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2							-1,100	yes	1,4	30	1,17	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1							-1,460	yes	34,8	20	29,7	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1							0,205	yes	6,6	20	6,73	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2							-0,340	yes	0,75	20	0,724	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1							-0,666	yes	4,13	20	3,85	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2							-0,882	yes	3,99	25	3,55	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1							-3,020	yes	21,4	20	15	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1							-2,020	yes	6,9	20	5,5	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2							0,368	yes	2,04	20	2,12	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1							-1,220	yes	0,68	20	0,597	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2							-0,985	yes	0,616	30	0,525	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1							-0,626	yes	6,5	20	6,09	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1							0,000	yes	1,1	20	1,1	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
	µg/ml	S2						-0,765	yes	0,34	20	0,314	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10
Laboratory 8																				
VOC-tot	mg/kg	M1							yes	50,1		47,8	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
	mg/kg	M2							yes	44,1		46,2	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
	µg/l	P1							yes	206		192	206	206	10,2	4,9	5	0	0	5
Laboratory 9																				
Benzene	mg/kg	M1						1,050	yes	3,91	20	4,32	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,414	yes	3,67	25	3,86	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1						-0,008	yes	7,71	20	7,7	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,000	yes	7	20	7	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,680	yes	1,94	20	2,27	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1						-0,363	yes	8,13	20	7,83	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-0,474	yes	7,84	25	7,38	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,110	yes	6,52	20	6,45	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,370	yes	5,4	20	5,2	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						1,700	yes	4,03	20	4,71	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1						0,359	yes	2,37	20	2,46	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,364	yes	2,25	25	2,35	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,320	yes	18,8	25	19,5	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,385	yes	5,2	20	5	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						2,120	yes	1,18	20	1,43	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1						0,281	yes	8,97	20	9,22	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2						15,400	H	8,66	25	25,3	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1						2,690	yes	68,4	20	86,8	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,061	yes	32,7	20	32,5	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2						5,780	H	4,44	20	7	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1						0,374	yes	4,35	20	4,51	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,123	yes	4,38	25	4,45	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,204	yes	14,2	20	14,5	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,425	yes	10,6	20	10,2	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						2,310	yes	2,16	20	2,66	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1						-0,878	yes	8,63	20	7,87	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2						-0,412	yes	8,06	25	7,64	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/ml	S2						1,280	yes	4,27	20	4,81	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1						-4,140	yes	7,65	25	3,69	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2						0,062	yes	7,42	25	7,48	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1						0,384	yes	33,2	25	34,8	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-1,990	yes	15,6	20	12,5	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2						1,700	yes	3,79	20	4,44	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1						0,658	yes	1,52	20	1,62	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2						-0,071	yes	1,4	30	1,39	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1						-0,440	yes	34,8	20	33,3	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						0,000	yes	6,6	20	6,6	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2						2,330	yes	0,75	20	0,925	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1						0,339	yes	4,13	20	4,27	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,035	yes	3,99	25	4,01	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,023	yes	21,4	20	21,5	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-1,230	yes	6,9	20	6,05	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						2,030	yes	2,04	20	2,46	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1						-6,250	H	0,68	20	0,255	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2						-1,440	yes	0,616	30	0,482	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1						-0,426	yes	6,5	20	6,22	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1						2,730	yes	1,1	20	1,4	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-0,147	yes	0,34	20	0,335	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 8/2003

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 10																				
Benzene	mg/kg	M1						-0,569	yes	3,91	20	3,69	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	µg/l	P1						-0,786	yes	7,71	20	7,1	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,043	yes	7	20	7,03	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-0,232	yes	1,94	20	1,9	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1						-1,170	yes	8,13	20	7,18	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	µg/l	P1						0,296	yes	6,52	20	6,71	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,620	yes	5,4	20	5,07	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-0,918	yes	4,03	20	3,66	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1						-1,360	yes	2,37	20	2,05	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	µg/l	P1						-0,501	yes	18,8	25	17,6	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,788	yes	5,2	20	4,79	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,020	yes	1,18	20	1,06	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1						-0,702	yes	8,97	20	8,34	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	µg/l	P1						2,500	yes	68,4	20	85,4	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1						1,250	yes	32,7	20	36,8	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-0,867	yes	4,44	20	4,05	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1						-1,820	yes	4,35	20	3,56	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	µg/l	P1						-2,650	yes	14,2	20	10,4	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,425	yes	10,6	20	10,1	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,710	yes	2,16	20	1,79	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
TAME	mg/kg	M1						-1,330	yes	7,65	25	6,38	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	µg/l	P1						2,330	yes	33,2	25	42,8	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						0,449	yes	15,6	20	16,3	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-1,740	yes	3,79	20	3,13	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	µg/l	P1						-0,512	yes	34,8	20	33	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,833	yes	6,6	20	6,05	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
Toluene	mg/kg	M1						-1,250	yes	4,13	20	3,61	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	µg/l	P1						3,520	yes	21,4	20	29	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,275	yes	6,9	20	6,71	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,030	yes	2,04	20	1,83	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	µg/l	P1						1,870	yes	6,5	20	7,72	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1						2,000	yes	1,1	20	1,32	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
Laboratory 11																				
Benzene	mg/kg	M1						3,310	yes	3,91	20	5,21	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2						3,310	yes	3,67	25	5,19	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1						0,184	yes	7,71	20	7,85	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,171	yes	7	20	6,88	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						4,640	H	1,94	20	2,84	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1						1,790	yes	8,13	20	9,58	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2						1,900	yes	7,84	25	9,7	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,084	yes	6,52	20	6,47	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,398	yes	5,4	20	5,19	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						2,360	yes	4,03	20	4,98	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1						-3,740	yes	2,37	20	1,48	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-3,040	yes	2,25	25	1,4	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,533	yes	18,8	25	17,5	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-0,365	yes	5,2	20	5,01	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-3,430	yes	1,18	20	0,775	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1						4,990	H	8,97	20	13,4	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2						4,980	H	8,66	25	14,1	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1						0,620	yes	68,4	20	72,6	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1						0,810	yes	32,7	20	35,4	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2						5,080	H	4,44	20	6,7	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1						1,140	yes	4,35	20	4,85	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2						0,502	yes	4,38	25	4,65	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,429	yes	14,2	20	13,6	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,236	yes	10,6	20	10,8	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						0,625	yes	2,16	20	2,29	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1						1,370	yes	8,63	20	9,81	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2						2,010	yes	8,06	25	10,1	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,239	yes	12	25	12,4	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1						-0,313	yes	12,8	25	12,3	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2						1,310	yes	4,27	20	4,83	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1						3,040	yes	7,65	25	10,6	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2						4,290	yes	7,42	25	11,4	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1						1,220	yes	33,2	25	38,2	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,577	yes	15,6	20	14,7	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
	µg/ml	S2						4,350	yes	3,79	20	5,44	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
Laboratory 11																				
TetraCE	mg/kg	M1						1,990	yes	1,52	20	1,82	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2						2,380	yes	1,4	30	1,9	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1						1,610	yes	34,8	20	40,4	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						0,992	yes	6,6	20	7,26	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2						4,200	yes	0,75	20	1,06	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1						2,000	yes	4,13	20	4,96	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2						2,140	yes	3,99	25	5,05	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,396	yes	21,4	20	22,3	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						0,015	yes	6,9	20	6,91	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						3,330	yes	2,04	20	2,72	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1						2,900	yes	0,68	20	0,877	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2						4,160	yes	0,616	30	1	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1						1,170	yes	6,5	20	7,26	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10
	µg/ml	S1						0,727	yes	1,1	20	1,18	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2						5,000	H	0,34	20	0,51	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10
Laboratory 12																				
Benzene	mg/kg	M1						-0,032	yes	3,91	20	3,9	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-6,910	H	3,67	25	0,5	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12
	µg/l	P1						-0,819	yes	7,71	20	7,08	7,77	7,73	0,791	10,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-1,140	yes	7	20	6,2	7,4	7,64	0,984	12,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,310	yes	1,94	20	1,69	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13
Et.benzene	mg/kg	M1						0,052	yes	8,13	20	8,17	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-6,750	H	7,84	25	1,23	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,264	yes	6,52	20	6,35	6,47	6,62	1,01	15,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-1,520	yes	5,4	20	4,58	5,34	5,37	0,757	14,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,800	yes	4,03	20	3,3	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13
m/p-Xylene	mg/kg	M1						0,232	yes	2,37	20	2,42	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-6,590	H	2,25	25	0,398	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,117	yes	18,8	25	18,5	19	19,1	4,05	21,2	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-1,440	yes	5,2	20	4,45	5,25	5,44	0,97	17,8	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,690	yes	1,18	20	0,98	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13
MTBE	mg/kg	M1						0,050	yes	8,97	20	9,02	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12
	mg/kg	M2						-3,640	yes	8,66	25	4,71	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11
	µg/l	P1						-0,996	yes	68,4	20	61,6	67,8	68,8	10,8	15,7	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-0,876	yes	32,7	20	29,8	33,7	33,4	2,82	8,4	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-1,010	yes	4,44	20	3,99	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12
o-Xylene	mg/kg	M1						0,046	yes	4,35	20	4,37	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-6,150	H	4,38	25	1,01	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						0,345	yes	14,2	20	14,7	14,6	13,8	2,32	16,8	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-1,800	yes	10,6	20	8,7	10,7	10,5	1,58	15,0	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,850	yes	2,16	20	1,76	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13
Styrene	mg/kg	M1						-0,110	yes	8,63	20	8,54	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12
	mg/kg	M2						-5,320	H	8,06	25	2,7	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,957	yes	12	25	10,6	11,5	11,7	2,19	18,7	8	1	0	9
	µg/ml	S1						-1,540	yes	12,8	25	10,3	11,8	11,9	2,67	22,4	9	0	0	9
	µg/ml	S2						-1,960	yes	4,27	20	3,44	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12
TAME	mg/kg	M1						0,227	yes	7,65	25	7,87	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12
	mg/kg	M2						-3,890	yes	7,42	25	3,81	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11
	µg/l	P1						-0,364	yes	33,2	25	31,7	33	33,5	4,62	13,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-1,300	yes	15,6	20	13,6	14,4	14,2	1,28	9	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-0,963	yes	3,79	20	3,42	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12
TetraCE	mg/kg	M1						0,872	yes	1,52	20	1,65	1,6	1,62	0,174	10,7	10	0	0	10
	mg/kg	M2						-6,150	H	1,4	30	0,107	1,41	1,46	0,209	14,3	9	1	0	10
	µg/l	P1						0,243	yes	34,8	20	35,6	34,5	34,9	3,41	9,8	10	0	0	10
	µg/ml	S1						-1,540	yes	6,6	20	5,58	6,65	6,75	0,754	11,1	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-2,000	yes	0,75	20	0,6	0,755	0,79	0,131	16,6	9	1	0	10
Toluene	mg/kg	M1						0,006	yes	4,13	20	4,13	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13
	mg/kg	M2						-6,810	H	3,99	25	0,595	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12
	µg/l	P1						-0,571	yes	21,4	20	20,2	21,2	21,7	3,5	16,1	11	0	0	11
	µg/ml	S1						-1,400	yes	6,9	20	5,93	6,96	6,93	0,969	13,9	11	0	0	11
	µg/ml	S2						-1,320	yes	2,04	20	1,77	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13
TriCE	mg/kg	M1						0,000	yes	0,68	20	0,68	0,685	0,688	0,0986	14,3	9	1	0	10
	mg/kg	M2						-6,020	H	0,616	30	0,06	0,64	0,657	0,163	24,8	9	1	0	10
	µg/l	P1						6,5	20	<10	6,35	6,58	1,19	18,1	9	0	1	10	10	
	µg/ml	S1						-0,264	yes	1,1	20	1,07	1,17	1,21	0,177	14,6	10	0	0	10
	µg/ml	S2						-1,180	yes	0,34	20	0,3	0,33	0,325	0,0402	12,3	8	2	0	10

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assign- ed value	2' Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
VOC-tot	mg/kg	M1							yes	50,1			52,04	47,8	49,2	2,08	4,2	5	2	0	7
Laboratory 12																					
VOC-tot	mg/kg	M2							H	44,1			20,89	46,2	44,3	6,57	14,8	5	2	0	7
	µg/l	P1							yes	206			206,25	206	206	10,2	4,9	5	0	0	5
Laboratory 13																					
Benzene	mg/kg	M1						0,767	yes	3,91	20	4,21	4	3,93	0,597	15,1	12	1	0	13	
	mg/kg	M2						0,561	yes	3,67	25	3,93	3,65	3,86	0,792	20,4	11	1	0	12	
	µg/ml	S2						1,680	yes	1,94	20	2,26	1,97	1,92	0,258	13,4	12	1	0	13	
Et.benzene	mg/kg	M1						1,080	yes	8,13	20	9,01	8,19	8,2	0,97	11,8	12	1	0	13	
	mg/kg	M2						0,605	yes	7,84	25	8,43	7,62	7,91	1,14	14,3	10	2	0	12	
	µg/ml	S2						2,210	yes	4,03	20	4,92	4	4,09	0,63	15,4	13	0	0	13	
m/p-Xylene	mg/kg	M1						1,520	yes	2,37	20	2,73	2,27	2,3	0,346	15,0	12	1	0	13	
	mg/kg	M2						0,738	yes	2,25	25	2,46	2,34	2,21	0,374	16,9	10	2	0	12	
	µg/ml	S2						2,540	yes	1,18	20	1,48	1,17	1,16	0,21	18,1	13	0	0	13	
MTBE	mg/kg	M1						0,401	yes	8,97	20	9,33	9,16	8,83	1,22	13,7	10	2	0	12	
	mg/kg	M2						0,266	yes	8,66	25	8,95	8,75	8,06	2,17	26,9	9	2	0	11	
	µg/ml	S2						0,405	yes	4,44	20	4,62	4,21	4,24	0,628	14,8	10	2	0	12	
o-Xylene	mg/kg	M1						1,070	yes	4,35	20	4,82	4,32	4,42	0,509	11,5	12	1	0	13	
	mg/kg	M2						0,210	yes	4,38	25	4,5	4,4	4,39	0,553	12,6	10	2	0	12	
	µg/ml	S2						2,040	yes	2,16	20	2,6	2,25	2,2	0,34	15,4	13	0	0	13	
Styrene	mg/kg	M1						0,907	yes	8,63	20	9,41	8,26	8,2	1,07	13,0	11	1	0	12	
	mg/kg	M2						0,764	yes	8,06	25	8,83	7,95	8,06	1,31	16,2	10	2	0	12	
	µg/ml	S2						2,040	yes	4,27	20	5,14	3,92	4,06	0,618	15,2	12	0	0	12	
TAME	mg/kg	M1						0,052	yes	7,65	25	7,7	7,68	7,19	1,87	25,9	12	0	0	12	
	mg/kg	M2						0,102	yes	7,42	25	7,52	7,43	7,35	2,1	28,5	11	0	0	11	
	µg/ml	S2						1,130	yes	3,79	20	4,22	3,9	3,92	0,676	17,2	12	0	0	12	
Toluene	mg/kg	M1						0,436	yes	4,13	20	4,31	4,17	4,17	0,427	10,2	12	1	0	13	
	mg/kg	M2						0,115	yes	3,99	25	4,05	3,99	4,02	0,548	13,6	10	2	0	12	
	µg/ml	S2						0,858	yes	2,04	20	2,21	2,15	2,12	0,314	14,8	13	0	0	13	

LIITE 12. YHTEENVETO Z-ARVOISTA

Appendix 12. Summary of the z scores

Analyte	Sample/Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	%
Benzene	M1	A	A	A	n	A	P	A	A	A	A	P	A	A	77
	M2	A	A	A	n	A	P	A	A	A	.	P	N	A	67
	P1	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	100
	S1	.	A	A	p	A	P	A	p	A	A	A	A	.	73
	S2	A	A	A	A	A	n	n	A	A	A	P	A	A	77
Et.benzene	M1	A	A	A	A	A	P	A	A	A	A	A	A	A	92
	M2	A	A	A	A	A	P	A	A	A	.	A	N	A	83
	P1	.	A	A	A	A	P	A	n	A	A	A	A	.	82
	S1	.	A	A	A	A	P	A	A	A	A	A	A	.	91
	S2	A	A	A	A	A	n	A	A	A	A	p	A	p	77
m/p-Xylene	M1	A	A	A	A	A	P	A	A	A	A	N	A	A	85
	M2	A	A	A	A	A	P	A	A	A	.	N	N	A	75
	P1	.	A	A	p	A	p	A	n	A	A	A	A	.	73
	S1	.	A	A	P	A	P	A	A	A	A	A	A	.	82
	S2	A	A	A	A	A	n	A	A	p	A	N	A	p	69
MTBE	M1	A	A	A	N	n	.	A	A	A	A	P	A	A	75
	M2	p	A	A	N	A	.	A	A	P	.	P	N	A	55
	P1	.	A	A	A	A	.	A	A	p	p	A	A	.	80
	S1	.	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	.	100
	S2	A	A	A	N	A	.	A	A	P	A	P	A	A	75
o-Xylene	M1	A	A	A	A	A	P	A	A	A	A	A	A	A	92
	M2	A	A	A	A	A	P	A	A	A	.	A	N	A	83
	P1	.	A	A	A	A	A	A	N	A	n	A	A	.	82
	S1	.	A	A	A	A	p	A	n	A	A	A	A	.	82
	S2	A	A	A	p	A	n	A	A	p	A	A	A	p	69
Styrene	M1	A	A	A	N	A	P	A	A	A	.	A	A	A	83
	M2	A	A	A	n	A	P	A	A	A	.	p	N	A	67
	P1	.	A	A	A	A	P	p	n	.	.	A	A	.	67
	S1	.	A	A	A	n	A	p	n	.	.	A	A	.	67
	S2	A	A	A	A	A	n	A	A	A	.	A	A	p	83
TAME	M1	A	A	A	N	A	.	A	A	N	A	P	A	A	75
	M2	p	A	A	N	A	.	A	A	A	.	P	N	A	64
	P1	.	A	A	A	A	.	A	A	A	p	A	A	.	90
	S1	.	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	.	100
	S2	A	A	A	n	A	.	A	A	A	A	P	A	A	83
TetraCE	M1	A	A	A	A	A	.	A	A	A	.	A	A	.	100
	M2	A	A	A	A	A	.	A	A	A	.	p	N	.	80
	P1	.	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	.	100
	S1	.	A	A	p	A	.	A	A	A	A	A	A	.	90
	S2	A	A	A	P	A	.	A	A	p	A	P	n	.	60
Toluene	M1	A	A	A	A	A	P	A	A	A	A	p	A	A	85
	M2	A	A	A	A	A	P	A	A	A	.	p	N	A	75
	P1	.	A	A	A	A	A	A	N	A	P	A	A	.	82
	S1	.	A	A	A	A	P	A	n	A	A	A	A	.	82
	S2	A	A	A	A	A	n	A	A	p	A	P	A	A	77
TriCE	M1	A	A	A	A	A	.	A	A	N	.	p	A	.	80
	M2	A	A	A	A	A	.	A	A	A	.	P	N	.	80
	P1	.	A	A	P	A	.	A	A	A	A	A	.	.	89
	S1	.	A	A	P	A	.	A	A	p	A	A	A	.	80
	S2	A	n	A	P	A	.	A	A	A	.	P	A	.	70
VOC-tot	M1
	M2
	P1
% Accredited		93	98	100	60	98	10	96	82	79	88	56	78	83	
		yes			yes			yes	yes			yes		yes	

A - accepted ($-2 \leq Z \leq 2$), p - questionable ($2 < Z \leq 3$), n - questionable ($-3 \leq Z < -2$), P - non-accepted ($Z > 3$), N - non-accepted ($Z < -3$),

%- percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 80 In accredited: 77 In non-accredited: 83

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Syyskuu 2004
Tekijä(t)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 8/2003 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ja klooratut liuottimet vedestä ja maasta	
Julkaisun osa/ muut saman projektin tuottamat julkaisut		
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittämisestä joulukuussa 2003. Pätevyyskoe uusittiin maanäytteen osalta toukokuussa 2004. Määritettävänä yhdisteinä olivat: MTBE, TAME, bentseeni, etyylibentseeni, tolueni, styreeni <i>o</i>-, <i>m</i>+<i>p</i>- ksyleeni sekä tri- ja tetrakloorieteeni vesi- ja maanäytteestä. Pätevyyskokeeseen osallistui 13 laboratoriota.</p> <p>Vertailuarvona käytettiin synteettisille näytteille ja uusinnan maanäytteelle M1 teoreettista (laskennallinen) pitoisuutta ja vesinäytteelle ja uusinnan maanäytteelle M2 robusti-keskiarvoa. Tulosten arvioimiseksi laskettiin <i>z</i>-arvo ja sitä laskettaessa sallittiin vertailuarvosta 20 - 30 % poikkeama määrittämisestä ja näytteen pitoisuudesta riippuen (95 % merkitsevyystaso).</p> <p>Pätevyyskokeessa tulosten keskihajonta oli yleensä 10 - 20 %. Tätä suurempia keskihajontoja esiintyi joidenkin yhdisteiden määrityksessä maanäytteistä.</p> <p>Laboratorioiden mittausepävarmuuden arvioinnissa on tapahtunut kehitystä ja ilmoitetut mittausepävarmuudet vastaavat aiempaa paremmin laboratorioiden menestymistä.</p> <p>Koko tulosaineistosta oli tyydyttäviä tuloksia 80 %. Vuonna 2000 vastaavassa pätevyyskokeessa tyydyttävien tulosten osuus oli 68 %.</p>	
Asiasanat	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet, klooratut liuottimet, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 304	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1755-9
	Sivuja 64	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. (09) 4030 0119, telefax (09) 4030 0190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2004	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date
		September 2004
Author(s)	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas	
Title of publication	SYKE Proficiency test 8/2003 Volatile organic compounds from water and soil samples	
Parts of publication/ other project publications		
Abstract	<p>The laboratory of SYKE organized proficiency test for the determination of volatile organic compounds (MTBE, TAME, benzene, ethylbentsene, toluene, styrene, o-, m+p-xylene, tri- and tetrachloroethene). On December 2003 artificial solution, water and soil samples were distributed. The proficiency test was partly repeated in May 2004, for analysis of soil samples. In total, 13 laboratories participated in the proficiency test. The homogeneity and stability of the samples was tested.</p> <p>The mean value, the robust-mean, the standard deviation and the coefficient of variation were calculated. Before calculation of the mean value the outliers were rejected using the Hampel test. The performance of the participants was evaluated by using z scores. The results were satisfied ($z \leq 2$), if they deviated less than 20 - 30 % from the assigned value at 95 % confidence level. The assigned values were either the calculated concentration or the robust-mean of the data. In this comparison 80 % of the results were considered as satisfactory.</p> <p>Differences between the results obtained using different analytical methods were not considered statistically because of a low number of the results.</p>	
Keywords	volatile organic compounds, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste 304	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1755-9
	No. of pages 64	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi tel. 358 9 4030 0190, fax 358 9 40300 190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2004	
Other information		

Presentationblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum September 2004
Författare	Irma Mäkinen, Sami Huhtala, Jari Nuutinen och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provningsjämförelse 1/2004 VOC-föreningar, tri- och tetrakloreten i vatten och jord	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt		
Sammandrag	<p>Under december 2004 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämning av VOC-föreningar (MTBE, TAME, benzen, etylbenzen, toluen, styren, <i>o</i>-, <i>m</i>+<i>p</i>-kyslen), tri- och tetrakloreten i vatten och i jord. Proven sändes ut till 13 laboratorier.</p> <p>Resultaten värderades med hjälp av <i>z</i>-värden. För beräkning av <i>z</i>-värde användes totalstandardavvikelse, som var 5-35 % (95 % sannolikhetsnivå). Det teoretiska värdet eller robust-medelvärde användes som referensvärdet (<i>the assigned value</i>).</p> <p>I medeltal var spridningen av resultaten mindre än 10 - 20 %, men vid bestämning av jord proven fanns det något större variationer.</p> <p>I jämförelsen var 80 % av resultaten nöjaktiga ($z \leq 2$), som var litet mera än i provningsjämförelsen i 2000. Då var 68 % av resultaten nöjaktiga.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier, VOC-föreningar, tri- och tetrakloreten)	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen moniste 304	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdragsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN	ISBN
	1455-0792	952-11-1175-9
	Sidantal	Språk
	64	Finska
	Offentlighet	Pris
	publik	
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn (09) 4030 0119, fax (09) 4030 0190	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00250 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Helsingfors 2004	
Övriga uppgifter		

ISSN 1455-0792
ISBN 952-11-1755-9